

## (12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
23 October 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 03/087949 A1**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **G03G 9/08**, 9/087

(21) International Application Number: PCT/GB03/01520

(22) International Filing Date: 8 April 2003 (08.04.2003)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

0208204.8	10 April 2002 (10.04.2002)	GB
0221090.4	11 September 2002 (11.09.2002)	GB

(71) Applicant (*for all designated States except US*): **AVECIA LIMITED** [GB/GB]; Hexagon House, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (*for US only*): **EDWARDS, Martin, Russell** [GB/GB]; Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB). **MORRIS, Daniel, Patrick** [GB/GB]; Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).

(74) Agents: **PARLETT, Peter, Michael** et al.; Intellectual Property Group, Avecia Limited, P.O. Box 42, Hexagon House, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: CHEMICALLY PRODUCED TONER AND PROCESS THEREFOR

(57) Abstract: A toner for developing an electrostatic image comprising toner particles which include a binder resin, a wax and a colorant, wherein the wax has a melting point of between 50 and 150 °C, the wax exists in the toner particles in domains of 2 µm or less mean particle size and (a) the mean circularity of the toner particles as measured by a Flow Particle Image Analyser is at least 0.90; and (b) the shape factor, SF1, of the toner particles is at most 165. A process for the manufacture of said toner which comprises the following steps: providing a latex dispersion; providing a wax dispersion; providing a colorant dispersion; mixing the latex dispersion, wax dispersion and colorant dispersion; and causing the mixture to flocculate.



**WO 03/087949 A1**

CHEMICALLY PRODUCED TONER AND PROCESS THEREFORField of the invention

This invention relates to toners for use in the formation of electrostatic images, their process of manufacture, processes using them and to toner apparatus and components incorporating them. It further relates to any electroreprographic apparatus, component of the apparatus and consumable for use with the apparatus, which comprises such a toner, and to methods of manufacturing of such electroreprographic apparatus, components and consumables.

Background of the invention

Toners for development of an electrostatic image are conventionally produced by melt kneading of a pigment, resin and other toner ingredients, followed by pulverisation. Classification is then needed to generate an acceptably narrow particle size distribution.

Recently attention has been focussed on chemical routes to toners, where a suitable particle size is not attained by a milling process, which avoid the need for a classification step. By avoiding the classification step, higher yields can be attained, especially as the target particle size is reduced. Lower particle size toners are of considerable interest for a number of reasons, including better print resolution, lower pile height, greater yield from a toner cartridge, faster or lower temperature fusing, and lower paper curl.

Several routes to chemical toners have been exemplified. These include suspension polymerisation, solution-dispersion processes and aggregation routes. Aggregation processes offer several advantages including the generation of narrow particle size distributions, and the ability to make toners of different shape. The toner shape is particularly important in toner transfer from the organic photoconductor (OPC) to the substrate, and in cleaning of the OPC by a blade cleaner.

Several aggregation processes have been reported. US 4996127 (Nippon Carbide) reports a process in which black toner particles are grown by heating and stirring resin particles made by emulsion polymerisation with a dispersion of carbon black, where the resin contains acidic or basic polar groups. Numerous patents from Xerox (e.g. US 5418108) describe a flocculation process where particles stabilised by anionic surfactants are mixed with particles stabilised by cationic surfactants (or where a cationic surfactant is added to particles stabilised by an anionic surfactant). US 5066560 and US 4983488 (Hitachi Chemical Co.) describe emulsion polymerisation in the presence of a pigment, followed by coagulation with an inorganic salt, such as magnesium sulphate or aluminium chloride. The applicants' own patent applications WO 98/50828 and WO 99/50714, describe aggregation processes in which a surfactant used to stabilise the latex (i.e. the aqueous dispersion of the resin) and pigment is converted by a pH change from an ionic to a non-ionic state, so initiating flocculation.

To form a permanent image on the substrate, it is necessary to fuse or fix the toner particles to the substrate. This is commonly achieved by passing the unfused image between two rollers, with at least one of the rollers heated. It is important that the toner does not adhere to the fuser rollers during the fixation process. Common failure modes include paper wrapping (where the paper follows the path of the roller) and offset (where the toner image is transferred to the fuser roller, and then back to a different part of the paper, or to another paper sheet). One solution to these problems is to apply a release fluid, e.g. a silicone oil, to the fuser rollers. However this has many disadvantages, in that the oil remains on the page after fusing, problems can be encountered in duplex (double-sided) printing, and the operator must periodically re-fill the oil dispenser. These problems have led to a demand for so-called "oil-less" fusion, in which a wax incorporated in the toner melts during contact of the toner with the heated fuser rollers. The molten wax acts as a release agent, and removes the need for application of the silicone oil.

There are many problems associated with the inclusion of wax in a toner. Wax present at the surface of the toner may affect the triboelectric charging and flow properties, and may reduce the storage stability of the toner by leading to toner blocking. Another problem frequently encountered is filming of the wax onto the metering blade and development rollers (for mono-component printers) or the carrier bead (for dual-component printers or copiers), and onto the photoconductor drum. Where contact charging and/or contact development are employed, and where cleaning blades or rollers are used, these can place an extra stress on the toner and make it more prone to filming. If the wax is not well dispersed in the toner problems with transparency in colour toners can be found, and high haze values result. With conventional toners, prepared by the extrusion/pulverisation route, it has only proved possible to introduce relatively small amounts of wax without encountering the above problems.

With colour toners, the demands on the toner to achieve oil-less release are much more severe than with monochrome printing. As typically four colours are used in full-colour printing, the mass of toner which can be deposited per unit area is much higher than with black printing. Print densities of up to around 2 mg/cm<sup>2</sup> may be encountered in colour printing, compared with about 0.4-0.7 mg/cm<sup>2</sup> in monochrome prints. As the layer thickness increases it becomes more difficult to melt the wax and obtain satisfactory release at acceptable fusion temperatures and speeds. Of course it is highly desirable to minimise the fusion temperature, as this results in lower energy consumption and a longer fuser lifetime. With colour printing it is also important that prints show high transparency. In addition it is necessary to be able to control the gloss level. Inclusion of waxes in colour toners can have detrimental effects on transparency, and can make it difficult to reach higher gloss levels.

The efficiency of wax melting can be increased by reducing the wax melting point. However this often leads to increased storage stability problems, and in more pronounced

filming of the OPC or metering blade. The domain size of the wax is also important, as this affects the release, storage stability and transparency of the toner.

The release properties of the toner can also be affected by the molecular weight distribution of the toner, i.e. the resin thereof. Broader molecular weight distribution toners, which include a proportion of higher molecular weight (or alternatively cross-linked resin), generally show greater resistance to offset at higher fusion temperatures. However, when large amounts of high molecular weight resins are included, the melt viscosity of the toner increases, which requires a higher fusion temperature to achieve fixation to the substrate and transparency. The haze values of the prints will then vary considerably with fusion temperature, with unacceptably high values at low fusion temperatures. Haze may be assessed using a spectrophotometer, for example a Minolta CM-3600d, following ASTM D 1003.

Therefore the requirements for achieving an oil-less fusion colour system are severe. It is necessary to achieve a reasonably low fusion temperature, with an acceptably wide release temperature window, including with high print densities. The prints must show good transparency with controllable gloss. The toner must not show blocking under normal storage conditions, and must not lead to filming of the OPC or metering blade.

In addition it is important that the quality of the prints is maintained over a long print run, and that the toner is efficiently used. To achieve these goals there must be little development of the non-image areas of the photoconductor (OPC) and the toner must show a high transfer efficiency from the photoconductor to the substrate (or to an intermediate transfer belt or roller). If the transfer efficiency is close to 100% it is possible to avoid the need for a cleaning step, where residual toner is removed from the photoconductor after transfer of the image. However many electrophotographic devices contain a mechanical cleaning device (such as a blade or a roller) to remove any residual toner from the photoconductor. Such residual toner may arise either from development of the non-image areas of the photoconductor, or from incomplete transfer from the photoconductor to the substrate or intermediate transfer belt or roller. A high transfer efficiency is especially important for colour devices, where sometimes more than one transfer step is required (for example from the photoconductor to a transfer belt or roller, and subsequently from the transfer belt or roller to the substrate).

It is known in the art that the shape of the toner can have a pronounced effect on its transfer and cleaning properties. Toners prepared by conventional milling techniques tend to have only moderate transfer efficiencies due to their irregular shape. Spherical toners may be prepared by chemical routes, such as by suspension polymerisation or by latex aggregation methods. These toners can transfer well, but the efficiency of cleaning with mechanical cleaning devices such as cleaning blades is low.

It is therefore desirable to produce a toner which can satisfy many requirements simultaneously. The toner should be capable of fixing to the substrate at low temperatures

by means of heated fusion rollers where no release oil is applied. The toner should be capable of releasing from the fusion rollers over a wide range of fusion temperatures and speeds, and over a wide range of toner print densities. To achieve this it is necessary to include a wax or other internal release agent in the toner. This release agent must not  
5 cause detrimental effects on storage stability, print transparency or toner charging characteristics, and must not lead to background development of the photoconductor (OPC). It must also not lead to filming of the metering blade or development roller (for a mono-component device) or the carrier bead (for a dual- component device), or of the photoconductor. In addition the shape of the toner must be controlled so as to give high  
10 transfer efficiency from the photoconductor to the substrate or intermediate transfer belt or roller, and from the transfer belt or roller (where used) to the substrate. If a mechanical cleaning device is used the shape of the toner must also be such as to ensure efficient cleaning of any residual toner remaining after image transfer.

Several patents exemplify aggregation processes where a single latex, made by a  
15 one-stage emulsion polymerisation process, is aggregated with a wax dispersion. Examples where a system based on counterionic surfactants (i.e. an anionic and a cationic surfactant) is used include US 5994020 and US 5482812 (both to Xerox). Examples where an inorganic coagulant is used include US 5994020, US 6120967, US 6268103 and US 6268102 (all to Xerox). Mixed inorganic and organic coagulants are  
20 used in US 6190820 and US 6210853 (both to Xerox). US 4996127 (Nippon Carbide) exemplifies a process in which a latex containing an acidic-functional group is heated and stirred with a wax dispersion and carbon black to grow aggregate toner particles.

US 5928830 (Xerox) discloses a two stage emulsion polymerisation to make a core shell latex. The shell is made generally of higher molecular weight and/or Tg than the  
25 core. The latex is then mixed with pigment and flocculated through use of counterionic surfactants. Inclusion of wax is not exemplified.

US 5496676 (Xerox) discloses use of blends of different latexes with different molecular weight to increase the fusion latitude. Each latex is made by a single stage polymerisation. Toners were made by flocculating the mixed latexes with a pigment  
30 dispersion containing a counterionic surfactant. Inclusion of wax is not exemplified.

In US 5965316 (Xerox) encapsulated waxes are made by carrying out the emulsion polymerisation in the presence of a wax dispersion. These emulsion polymers containing wax are mixed with non wax containing latexes of similar molecular weight, and toners made using a counterionic flocculation route.

35 JP 2000-35690 and JP 2000-98654 describe aggregation processes where a non-ionically stabilised dispersion of an ester-type wax is aggregated with mixed polymer emulsions of different molecular weight.

US 5910389, US 6096465 and US 6214510 (Fuji Xerox) disclose blends of resins with different molecular weights, incorporating hydrocarbon waxes of melting point ~  
40 85°C. US 6251556 (Fuji Xerox) also discloses blends of resins, as well as a two stage

emulsion polymerisation to make a core shell latex. The only wax which is incorporated is a high melting point (160 °C) polypropylene wax.

Control over the toner particle shape in aggregation processes has been demonstrated. US 5501935 and US 6268102 (Xerox) both exemplify spherical particles. Toner 5 which are non-spherical, but have low shape factors are disclosed in US 6268103 (Xerox); US 6340549, US 6333131, US 6096465, US 6214510 and US 6042979 (Fuji Xerox); and US 5830617 and US 6296980 (Konica). Advantages of lower shape factors in improving transfer efficiency are shown in US 6214510 and US 6042979 (Fuji Xerox) and US 5830617 (Konica). Other references which disclose shape factors of toners are US 10 5948582, US 5698354, US 5729805, US5895151, US 6308038, US 5915150 and US 5753396. However, none of these references discloses a toner for use in a mono-component electrophotographic apparatus which is capable of demonstrating: release from oil-less fusion rollers over a wide range of fusion temperature and print density; high transparency for OHP slides over a wide range of fusion temperature and print density; 15 high transfer efficiency and the ability to clean any residual toner from the photoconductor, and the absence of filming of the metering blade, development roller and photoconductor over a long print run.

#### Summary of the invention

20 Therefore, obtaining a suitable toner, and a process for making it, which meets all the above requirements is difficult and requires careful selection of the many possible components and parameters, each of which has constraints imposed on its physical and chemical properties by the final parameters of the system.

According to the present invention there is provided a toner for developing an 25 electrostatic image comprising toner particles which include a binder resin, a wax and a colorant, wherein the wax has a melting point of between 50 and 150°C, the wax exists in the toner particles in domains of 2 µm or less mean particle size and (a) the mean circularity of the toner particles as measured by a Flow Particle Image Analyser is at least 0.90; and (b) the shape factor, SF1, of the toner particles is at most 165.

30 The mean circularity of the toner particles as measured by a Flow Particle Image Analyser is preferably at least 0.93, more preferably at least 0.94. The mean circularity of the toner particles is preferably less than 0.99. A particularly preferred range is 0.94-0.96.

The shape factor, SF1(as hereinafter defined), of the toner particles is preferably at most 155, more preferably at most 150, still more preferably at most 145. SF1 is 35 preferably at least 105. A particularly preferred range of SF1 is from 130 to 150 and most particularly preferred is from 135 to 145.

The shape factor, SF2 (as hereinafter defined), of the toner particles is preferably at most 155, more preferably at most 145, even more preferably at most 140, still even more preferably at most 135. SF2 is preferably at least 105. A particularly preferred range 40 of SF2 is from 120-140, and most particularly preferred is 125-135.

The smoothness of the toner after the coalescence stage may be assessed by measuring the surface area of the toner, for example by the BET method. It is preferred that the BET surface area of the unformulated toner is in the range 0.5-2.0 m<sup>2</sup>/g, preferably 0.6-1.3 m<sup>2</sup>/g, more preferably 0.7-1.1 m<sup>2</sup>/g, still more preferably 0.9-1.0 m<sup>2</sup>/g.

5 By unformulated is meant the toner prior to any optional blending with surface additives.

The average size of the toner particles is preferably in the range from 4-10µm.

Toner having the above shape properties has been found to have high transfer efficiency from the photoconductor to a substrate (or to an intermediate transfer belt or roller), in some cases close to 100% transfer efficiency.

10 We have found that it is possible to incorporate wax in relatively high amounts (e.g. about 5-15 wt%) without problems of blocking or filming, and without adverse effects on toner flow or tribocharge, or on print transparency. The wax is present in the toner in domains of mean diameter 2µm or less, preferably 1.5µm or less. Preferably, the wax domains are of mean diameter 0.5µm or greater. Preferably the wax is not substantially  
15 present at the surface of the toner. The relatively high wax levels allow oil-less release even at high print densities, without requiring excessive amounts of high weight average molecular weight (M<sub>w</sub>) resin. This allows fixation at low temperatures, and high transparency across a range of fusion temperatures.

The resin may have a ratio of weight average molecular weight (M<sub>w</sub>) to number  
20 average molecular weight (M<sub>n</sub>) of at least 3, preferably at least 5, more preferably at least 10.

Preferably, to achieve satisfactory oil-less release at high temperatures, the polymer chains present in the binder resin encompass a wide range of molecular weights. This can be achieved either by mixing resin particles of widely different molecular weight,  
25 or by synthesising a latex (i.e. an aqueous dispersion of resin) for preparing the binder resin, e.g. by an aggregation process, containing a broad molecular weight distribution. A combination of both approaches can be used.

Latexes for preparing the binder resin may be made by polymerisation processes known in the art, preferably by emulsion polymerisation. The molecular weight can be  
30 controlled by use of a chain transfer agent (e.g. a mercaptan), by control of initiator concentration or by heating time. Preferably, the binder resin is prepared from at least one latex containing a resin having a monomodal molecular weight distribution and at least one latex containing a resin having a bimodal molecular weight distribution. By a resin with a monomodal molecular weight distribution is meant one in which the gpc spectrum  
35 shows only one peak. By a resin with a bimodal molecular weight distribution is meant one where the gpc chromatogram shows two peaks, or a peak and a shoulder. Latexes with a bimodal molecular weight distribution may be made using a two-stage polymerisation. Preferably a higher molecular weight resin is made first, then in a second stage, a lower molecular weight resin is made in the presence of the first resin. As a result, a bimodal  
40 molecular weight distribution resin is made containing both low and high molecular weight

resins. This may then be mixed with a monomodal low molecular weight resin. In a further aspect of the invention, three latexes can be used, where preferably at least two of these are of resins which show bimodal molecular weight distributions. In a further preference, the second bimodal resin in the latexes is of higher molecular weight than the first.

5 Preferably, the monomodal molecular weight resin contained in the latex is a low molecular weight resin and has a number average molecular weight of from 3000 to 10000, more preferably from 3000 to 6000. Where the binder resin is prepared from one bimodal resin contained in a latex (in addition to the monomodal resin in a latex), the bimodal resin preferably has a weight average molecular weight of from 100,000 to  
10 500,000, more preferably from 200,000 to 400,000. Where the binder resin is prepared from more than one bimodal resin contained in a latex (in addition to the monomodal resin in a latex), one bimodal resin may optionally have a weight average molecular weight from 500,000 to 1,000,000 or more (e.g. in addition to the bimodal resin having a weight average molecular weight of from 100,000 to 500,000).

15 The higher molecular weight resins may also contain cross-linked material by inclusion of a multifunctional monomer (e.g. divinylbenzene or a multi-functional acrylate)

It is preferred that the overall molecular weight distribution of the toner resin shows  $M_w/M_n$  of 3 or more, more preferably 5 or more, most preferably 10 or more. The  $T_g$  of each resin is preferably from 30 to 100 °C, more preferably from 45 to 75 °C, most  
20 preferably from 50 to 70 °C. If the  $T_g$  is too low, the storage stability of the toner will be reduced. If the  $T_g$  is too high, the melt viscosity of the resin will be raised, which will increase the fixation temperature and the temperature required to achieve adequate transparency. It is preferred that all the components in the resin have a substantially similar  $T_g$ .

25 The resin may include one or more of the following preferred monomers for emulsion polymerisation: styrene and substituted styrenes ; acrylate and methacrylate alkyl esters (e.g. butyl acrylate, butyl methacrylate, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate or methacrylate, octyl acrylate or methacrylate, dodecyl acrylate or methacrylate etc.) ; acrylate or methacrylate esters with polar functionality, for example  
30 hydroxy or carboxylic acid functionality, hydroxy functionality being preferred (particularly 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, or hydroxy-terminated poly(ethylene oxide) acrylates or methacrylates, or hydroxy-terminated poly(propylene oxide) acrylates or methacrylates), examples of monomers with carboxylic acid functionality including acrylic acid and beta-carboxyethylacrylate ; vinyl type monomers such as ethylene,  
35 propylene, butylene, isoprene and butadiene ; vinyl esters such as vinyl acetate ; other monomers such as acrylonitrile, maleic anhydride, vinyl ethers. The binder resin may comprise a co-polymer of two or more of the above monomers.

Preferred resins are copolymers of (i) a styrene or substituted styrene, (ii) at least one alkyl acrylate or methacrylate and (iii) an hydroxy-functional acrylate or methacrylate.

The resin may be prepared from the following, not used in emulsion polymerisation: dispersions of polyesters, polyurethanes, hydrocarbon polymers, silicone polymers, polyamides, epoxy resins etc.

Preferably, the latex as above described is a dispersion in water. Optionally for a preferred process, the latex dispersion further comprises an ionic surfactant; preferably the surfactant present on the dispersions contains a group which can be converted from an ionic to a non-ionic form by adjustment of pH. Preferred groups include carboxylic acids or tertiary amines. Preferably, the ionic surfactant has a charge of the same sign (anionic or cationic) as that of the surfactant used in the wax and colorant dispersions described below. Optionally a non-ionic surfactant may also be incorporated into the latex dispersion.

The wax should have a melting point (mpt) (as measured by the peak position by differential scanning calorimetry (dsc)) of from 50 to 150°C, preferably from 50 to 130°C, more preferably from 50 to 110 °C, especially from 65 to 85 °C. If the mpt is >150°C the release properties at lower temperatures are inferior, especially where high print densities are used. If the mpt is <50°C the storage stability of the toner will suffer, and the toner may be more prone to showing filming of the OPC or metering blade.

In a further embodiment of the invention, for preparing the toner, the wax is made as a dispersion in water, preferably stabilised with an ionic surfactant. The ionic surfactant is selected from the same classes as described above for the latex dispersion; preferably, the ionic surfactant has the same sign (anionic or cationic) as the surfactant used for the latex dispersion described above and the colorant dispersion described below. The mean volume particle size of the wax in the dispersion is preferably in the range from 100nm to 2 µm, more preferably from 200 to 800 nm, most preferably from 300 to 600 nm, and especially from 350 to 450 nm. The wax particle size is chosen such that an even and consistent incorporation into the toner is achieved.

The wax should be present in the toner in domains, where the mean size of the domains is at most 2 µm, preferably 1.5 µm or less. If the mean size of the wax domains is > 2 µm, the transparency of the printed film may be reduced, and the storage stability may decrease. The particle size values given are those measured by a Coulter LS230 Particle Size Analyser (laser diffraction) and are the volume mean.

The wax may comprise any conventionally used wax. Examples include hydrocarbon waxes (e.g. polyethylenes such as Polywax<sup>TM</sup> 400, 500, 600, 655, 725, 850, 1000, 2000 and 3000 from Baker Petrolite; paraffin waxes and waxes made from CO and H<sub>2</sub>, especially Fischer-Tropsch waxes such as Paraflint<sup>TM</sup> C80 and H1 from Sasol; ester waxes, including natural waxes such as Carnauba and Montan waxes; amide waxes; and mixtures of these. Hydrocarbon waxes are preferred, especially Fischer-Tropsch and paraffin waxes. It is especially preferred to use a mixture of Fischer-Tropsch and Carnauba waxes, or a mixture of paraffin and Carnauba waxes.

The amount of wax incorporated in the toner is preferably from 1 to 30 wt% based on the total weight of the base toner composition (i.e. the toner particles prior to any blending with a surface additive), more preferably from 3 to 20 wt%, especially from 5 to 15 wt%. If the level of wax is too low, the release properties will be inadequate for oil-less fusion. Too high a level of wax will reduce storage stability and lead to filming problems. The distribution of the wax through the toner is also an important factor, it being preferred that wax is substantially not present at the surface of the toner.

Advantageously, the toner is capable of fixing to the substrate at low temperatures by means of heated fusion rollers where no release oil is applied and is capable of releasing from the fusion rollers over a wide range of fusion temperatures and speeds, and over a wide range of toner print densities. Furthermore, it has been found that the toner according to the invention does not lead to background development of the photoconductor (OPC) and does not lead to filming of the metering blade or development roller (for a mono-component device) or the carrier bead (for a dual-component device), or of the photoconductor.

Advantageously, the haze values of prints using the toner of the invention do not vary considerably with fusion temperature. Haze may be assessed using a spectrophotometer, for example a Minolta CM-3600d, following ASTM D 1003. Preferably, the haze at a print density of 1.0 mg/cm<sup>2</sup> is below 40, preferably below 30, and the ratio of the values at fusion temperatures of 130 and 160°C is preferably at most 1.5, more preferably at most 1.3 and most preferably at most 1.2.

Accordingly, the invention in another aspect provides a process for forming an image, the process comprising developing an electrostatic image using a toner according to the invention, wherein the haze at a print density of 1.0 mg/cm<sup>2</sup> is below 40, and the ratio of the values at fusion temperatures of 130 and 160°C is at most 1.5, preferably at most 1.3 and more preferably at most 1.2. The fusion speed in the process may be at least 10 A4 size pages per minute, preferably at least 20 A4 pages per minute.

The colorant is preferably present in an amount from 1-15 wt% of the total base toner composition (i.e. the toner particles prior to any blending with a surface additive), more preferably 1.5-10 wt%, most preferably 2-8 wt%. These ranges are most applicable for organic, non-magnetic pigments. If, e.g., magnetite was used as a magnetic filler/pigment, the level would typically be higher. Preferably the colorant comprises a pigment or blend of pigments. Any suitable pigment can be used, including black and magnetic pigments. For example carbon black, magnetite, copper phthalocyanine, quinacridones, xanthenes, mono- and dis-azo pigments, naphthols etc. Examples include Pigment Blue 15:3, Red 31, 57, 81, 122, 146, 147 or 184; Yellow 12, 13, 17, 74, 180 or 185. Preferably, in an embodiment for preparing the toner, the colorant is milled with an ionic surfactant, and optionally a non-ionic surfactant until the particle size is reduced, preferably to <300 nm, more preferably <100 nm. In full colour printing it is normal to use yellow, magenta, cyan and black toners. However it is possible to make specific toners for

spot colour or custom colour applications. When the colorant is milled with an ionic surfactant, the surfactant is preferably selected from the same classes of surfactant described above for the latex (binder resin) and the wax; more preferably the surfactant has the same sign as both the surfactants used above. The colorant dispersion is also preferably a dispersion in water.

The toner as described above may additionally optionally comprise a charge control agent (CCA); preferably the charge control agent has been milled with the colorant. Suitable charge control agents are preferably colourless, however coloured charge control agents may be used. Preferably, they include metal complexes, more preferably aluminium or zinc complexes, phenolic resins etc. Examples include Bontron™ E84, E88, E89 and F21 from Orient; Kayacharge N1, N3 and N4 from Nippon Kayaku; LR147 from Japan Carlit; TN-105 from Hodogaya. These can be milled in a similar manner to the pigment. Where the CCA is added externally, a suitable high-speed blender may be used, e.g. a Nara Hybridiser. Alternatively, the CCA may be added as part of the pre-flocculation mixture, preferably as a wet cake.

The toner may have one more surface additives, as described below, e.g. to improve powder flow properties of the toner.

Preferably, the toner is made by a process which comprises flocculating a dispersion of the resin (i.e. a latex), a dispersion of the wax and a dispersion of the colorant, followed by heating and stirring to form composite particles containing the resin, wax and colorant, and then coalescing these particles above the Tg of the resin to form the toner particles. Preferably the coalescence stage is controlled, such that the features of the toner such as the wax domain size and the toner particle shape are achieved.

We have found that by using an aggregation process with particular wax dispersions, it is possible to incorporate wax in relatively high amounts as aforementioned.

According to the present invention, there is also provided a process for the manufacture of a toner according to the above which comprises the following steps:

- i. providing a latex dispersion (i.e. containing resin particles);
- ii. providing a wax dispersion;
- iii. providing a colorant dispersion;
- iv. mixing the latex dispersion, wax dispersion and colorant dispersion; and
- v. causing the mixture to flocculate.

All of the features of the toner of the invention, particularly in regard to the resin or latex, wax, colorant and optional charge control agent are also applicable to the process.

The process may further comprise, prior to step iv, the additional step of providing a charge control agent component, which component may then be incorporated in step iv by mixing. The charge control agent may be milled with the colorant.

Preferably, each dispersion is a dispersion in water.

The latex dispersion preferably comprises an ionic surfactant. More preferably the preparation of the latex dispersion comprises mixing together at least one latex with

monomodal molecular weight distribution and at least one latex with bimodal molecular weight distribution. The preparation of the latex with bimodal molecular weight distribution preferably comprises the successive steps of formation of a resin of high molecular weight distribution followed by formation of a resin of low molecular weight distribution such that the resulting latex comprises composite particles comprising both the said low molecular weight resin and the said high molecular weight resin. The preparation of the wax dispersion in such a process preferably comprises the mixing together of the wax with an ionic surfactant. The preparation of the colorant dispersion in such a process preferably comprises the milling together of the colorant with an ionic surfactant.

It is preferred that the dispersions of latex, colorant, charge control agent where present, and wax have the same sign charge on the surfactant. This enables individual components to be well mixed prior to flocculation. It is further preferred to use the same surfactant for each of the individual dispersions. The mixed dispersions are then flocculated in step (v). Any suitable method could be used, e.g. addition of an inorganic salt, an organic coagulant, or by heating and stirring. In a preferred method, the surfactant present on the dispersions contains a group which can be converted from an ionic to a non-ionic form and vice versa by adjustment of pH. In a preferred example, the surfactant may contain a carboxylic acid group, and the dispersions may be mixed at neutral to high pH. Flocculation may then be effected by addition of an acid, which converts the surfactant from anionic to non-ionic. Alternatively the surfactant can be the acid salt of a tertiary amine, used at low pH. Flocculation may then be effected by addition of a base which converts the surfactant from cationic to non-ionic form. The flocculation step is preferably carried out below the  $T_g$  of the resin, but the mixed dispersions may be heated prior to flocculation. Such processes as described above, allow a very efficient use of surfactant, and the ability to keep overall surfactant levels very low. This is advantageous since residual surfactant can be problematic, especially in affecting the charging properties of the toner, particularly at high humidity. In addition, such processes avoid the need for large quantities of salt, as required for many prior art processes, which would need to be washed out.

After the flocculation step (v), the process as described above may optionally comprise heating, and optionally stirring, the flocculated mixture to form loose aggregates, i.e. composite particles, of particle size from 3 to 20  $\mu\text{m}$ . Once the correct particle size is established, the aggregates may be stabilised against further growth. This may be achieved, for example, by addition of further surfactant, and/or by a change in pH. The temperature may then be raised above the  $T_g$  of the resin to bring about coalescence of the particles within each aggregate to form coalesced toner particles. During this step the shape of the toner may be controlled through selection of the temperature and the heating time.

The shape of the toner may be measured by use of a Flow Particle Image Analyser (Sysmex FPIA) and by image analysis of images generated by scanning electron microscopy (SEM).

The circularity is defined as the ratio :

5

$$Lo/L$$

where  $Lo$  is the circumference of a circle of equivalent area to the particle, and  $L$  is the perimeter of the particle itself.

10

The shape factor, SF1, is defined as:

$SF1 = (ML)^2/A \times \pi/4 \times 100$ , where  $ML$  = maximum length across toner,  $A$  = projected area

The shape factor, SF2, is defined as:

$SF2 = P^2/A \times 1/4\pi \times 100$ , where  $P$  = the perimeter of the toner particle,  $A$  = projected area

15

An average of approximately 100 particles is taken to define the shape factors for the toner.

SF1 is a measure of the deviation from a spherical shape (SF1 of 100 being spherical). SF2 is a measure of the surface smoothness.

20

If the toner is designed for a printer or copier which does not employ a mechanical cleaning device, it may be preferred to coalesce the toner until a substantially spherical shape is attained. If, however, the toner is designed for use in a printer or copier in which a mechanical cleaning device is employed to remove residual toner from the photoconductor after image transfer, it may be preferred to select a smooth off-spherical shape, where the mean circularity is in the range 0.90-0.99, preferably 0.93-0.99, more preferably 0.94-0.99, still more preferably 0.94-0.96, where SF1 is 105-165, preferably 105-155, more preferably 105-150, still more preferably 105-145 and where SF2 is 105-155, preferably 105-145, more preferably 105-140, still more preferably 105-135. The SF1 is particularly preferably 130-150 and most particularly preferred of all 135-145. SF2 is particularly preferably 120-140, and most particularly preferred of all 125-135. Preferably,  $SF1 > SF2$ . The ratio  $SF1/SF2$  is preferably from 1.05 to 1.15, more preferably from 1.07 to 1.13, still more preferably from 1.08 to 1.12.

25

The smoothness of the toner after the coalescence stage may also be assessed by measuring the surface area of the toner, for example by the BET method. It is preferred that the BET surface area of the unformulated toner is in the range 0.5-2.0 m<sup>2</sup>/g, preferably 0.6-1.3 m<sup>2</sup>/g, more preferably 0.7-1.1 m<sup>2</sup>/g, still more preferably 0.9-1.0 m<sup>2</sup>/g. By unformulated is meant the toner prior to any optional blending with surface additives.

30

Advantageously, the manner of making the toner according to the process of invention enables the shape of the toner to be controlled so as to give both high transfer efficiency from the photoconductor to the substrate or intermediate transfer belt or roller, and from the transfer belt or roller (where used) to the substrate, as well as to ensure efficient cleaning of any residual toner remaining after image transfer.

40

The cooled dispersion of coalesced toner particles is then optionally washed to remove surfactant, and then optionally dried.

The toner particles may then be blended with one or more surface additives to improve the powder flow properties of the toner, or to tune the tribocharge properties.

5 Typical surface additives include, but are not limited to, silica, metal oxides such as titania and alumina, polymeric beads (for example acrylic or fluoropolymer beads) and metal stearates (for example zinc stearate). Conducting additive particles may also be used, including those based on tin oxide (e.g. those containing antimony tin oxide or indium tin oxide). The additive particles, including silica, titania and alumina, may be made  
10 hydrophobic, e.g. by reaction with a silane and/or a silicone polymer. Examples of hydrophobising groups include alkyl halosilanes, aryl halosilanes, alkyl alkoxysilanes (e.g. butyl trimethoxysilane, iso-butyl trimethoxysilane and octyl trimethoxysilane), aryl alkoxysilanes, hexamethyldisilazane, dimethylpolysiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane. Other hydrophobising groups include those containing  
15 amine or ammonium groups. Mixtures of hydrophobising groups can be used (for example mixtures of silicone and silane groups, or alkylsilanes and aminoalkylsilanes.)

Examples of hydrophobic silicas include those commercially available from Nippon Aerosil, Degussa, Wacker-Chemie and Cabot Corporation. Specific examples include those made by reaction with dimethyldichlorosilane (e.g. Aerosil<sup>TM</sup> R972, R974  
20 and R976 from Degussa); those made by reaction with dimethylpolysiloxane (e.g. Aerosil<sup>TM</sup> RY50, NY50, RY200, RY200S and R202 from Degussa); those made by reaction with hexamethyldisilazane (e.g. Aerosil<sup>TM</sup> RX50, NAX50, RX200, RX300, R812 and R812S from Degussa); those made by reaction with alkylsilanes (e.g. Aerosil<sup>TM</sup> R805 and R816 from Degussa) and those made by reaction with octamethylcyclotetrasiloxane  
25 (e.g. Aerosil<sup>TM</sup> R104 and R106 from Degussa).

The primary particle size of the silicas used is typically from 5 to 100nm, preferably from 7 to 50 nm. The BET surface area of the silicas may be from 20 to 350 m<sup>2</sup>/g, preferably 30-300 m<sup>2</sup>/g. Combinations of silicas with different particle size and/or surface area may be used. Preferred examples of combinations of silicas with different primary  
30 particle size are: Aerosil<sup>TM</sup> R972 or R812S (Degussa), or HDK<sup>TM</sup> H15 or H30 (Wacker); with Aerosil<sup>TM</sup> RX50, RY50 (Degussa) or HDK<sup>TM</sup> H05TD, H05TM or H05TX (Wacker). Each additive may be used at 0.1-5.0 wt% based on toner, preferably 0.2-3.0 wt %, more preferably 0.25-2.0 wt%. It is possible to blend the different size additives in a single blending step, but it is often preferred to blend them in separate blending steps. In this  
35 case, the larger additive may be blended before or after the smaller additive. It may further be preferred to use two stages of blending, where in at least one stage a mixture of additives of different particle size is used. For example, an additive with low particle size may be used in the first stage, with a mixture of additives of different particle size in the second step. Examples would include use of Aerosil<sup>TM</sup> R812S or R972, or HDK<sup>TM</sup> H15 or  
40 H30 in the first step, along with a mixture containing one of these additives with a larger

additive (such as Aerosil™ RX50 or RY50, or HDK™ H05TD, H05TM or H05TX) in the second step. In such a case it would be preferred to use 0.2-3.0 wt%, preferably 0.25-2.0 wt% of the smaller additive in the first step, and 0.1 to 3.0 wt%, preferably 0.2 to 2.0 wt% of each of the additives in the second step.

5 Where titania is used, it is preferred to use a grade which has been hydrophobised, e.g. by reaction with an alkylsilane and/or a silicone polymer. The titania may be crystalline or amorphous. Where crystalline it may consist of rutile or anatase structures, or mixtures of the two. Examples include grades T805 or NKT90 from Nippon Aerosil.

10 Hydrophilic or hydrophobic grades of alumina may be used. A preferred grade is Aluminium Oxide C from Degussa.

It is often preferred to use combinations of silica and titania (e.g. R972, H15, R812S or H30 with NKT90), or of silica, titania and alumina (e.g. R972, H15, R812S or H30 with NKT90 and Aluminium Oxide C). Combinations of large and small silicas, as  
15 described above, can be used in conjunction with titania, alumina, or with blends of titania and alumina.

Preferred formulations of surface additives include those in the following list:

hydrophobised silica ;

large and small particle size silica combinations, which silicas may be optionally  
20 hydrophobised;

hydrophobised silica and one or both of hydrophobised titania and hydrophilic or hydrophobised alumina ;

large and small particle size silica combinations as described above and one or both of hydrophobised titania and hydrophilic or hydrophobised alumina.

25 Polymer beads or zinc stearate may be used to improve the transfer efficiency or cleaning efficiency of the toners. Charge control agents may be added in the external formulation (i.e. surface additive formulation) to modify the charge level or charging rate of the toners.

The total level of surface additives used may be from about 0.1 to about 10 wt%,  
30 preferably from about 0.5 to 5%, based on the weight of the base toner, i.e. prior to addition of the surface additive. The additives may be added by blending with the toner, using, for example, a Henschel blender, a Nara Hybridiser, or a Cyclomix blender (Hosokawa).

35 The toner may be used as a mono-component or a dual component developer. In the latter case the toner is mixed with a suitable carrier bead.

The invention is particularly suitable for use in an electroreprographic apparatus or method where one or more of the following hardware conditions of an electroreprographic device applies:

- i) where the device contains a developer roller and metering blade (i.e. where the  
40 toner is a monocomponent toner) ;

- ii) where the device contains a cleaning device for mechanically removing waste toner from the photoconductor ;
- iii) where the photoconductor is charged by a contact charging means;
- iv) where contact development takes place or a contact development member is present;
- v) where oil-less fusion rollers are used;
- vi) where the above devices are four colour printers or copiers, including tandem machines

Advantageously, the invention provides a toner which satisfies many requirements simultaneously. The toner is particularly advantageous for use in a mono-component electroreprographic apparatus and is capable of demonstrating: release from oil-less fusion rollers over a wide range of fusion temperature and print density; high transparency for OHP slides over a wide range of fusion temperature and print density; high transfer efficiency and the ability to clean any residual toner from the photoconductor, and the absence of filming of the metering blade, development roller and photoconductor over a long print run.

In another aspect of the present invention, there is provided a process for manufacturing an electroreprographic apparatus and/or a component of the apparatus and/or a consumable for use with the apparatus, the process using a toner as described above.

In yet another aspect of the present invention, there is provided an electroreprographic apparatus, a component of the apparatus and/or a consumable for use with the apparatus, which comprises a toner as described above.

All weights referred to herein are percentages based on the total weight of the toner, unless otherwise stated.

The invention will now be illustrated by the following Examples, which are non-limiting on the invention.

## 1. Preparation of Latexes

### 1.1. Synthesis of Latex a -1

A low molecular weight resin was synthesised by emulsion polymerisation. The monomers used were styrene (83.2 wt%), 2-hydroxyethyl methacrylate (3.5 wt%) and acrylic ester monomers (13.3 wt%). Ammonium persulphate (0.5 wt% on monomers) was used as the initiator, and a mixture of thiol chain transfer agents (4.5 wt%) was used as chain transfer agents. The surfactant was Akypo<sup>TM</sup> (a carboxylated alkyl ethoxylate, i.e. a carboxy-functional surfactant) RLM100 (available from Kao, 3.0 wt% on monomers). The emulsion had a particle size of 93 nm, and a Tg midpoint (as measured by differential scanning calorimetry (dsc)) of 55 °C. GPC analysis against polystyrene standards showed

the resin to have  $M_n = 6,500$ ,  $M_w = 14,000$ ,  $M_w/M_n = 2.2$ . The solids content was 30 wt%.

### 1.2. Synthesis of Latex a-2

A latex was made in a similar manner to Latex a-1, except the level of styrene was 90.4 wt% and the level of acrylic ester monomers was 6.1 wt%. The amount of 2-hydroxyethyl methacrylate (3.5 wt%) remained the same. The emulsion had a particle size of 88 nm, and a Tg midpoint (as measured by differential scanning calorimetry (dsc)) of 65 °C. GPC analysis against polystyrene standards showed the resin to have  $M_n = 5,100$ ,  $M_w = 12,800$ ,  $M_w/M_n = 2.5$ . The solids content was 30 wt%.

### 1.3. Synthesis of Latex a-3

A latex was made in a similar manner to Latex a-1, except the level of styrene was 90.4 wt% and the level of acrylic ester monomers was 6.1 wt%. The amount of 2-hydroxyethyl methacrylate (3.5 wt%) remained the same. The emulsion had a particle size of 91 nm, and a Tg midpoint (as measured by differential scanning calorimetry (dsc)) of 65 °C. GPC analysis against polystyrene standards showed the resin to have  $M_n = 5,100$ ,  $M_w = 13,000$ ,  $M_w/M_n = 2.6$ . The solids content was 30 wt%.

### 1.4. Synthesis of Latex b-1

A bimodal molecular weight distribution latex was made by a two-stage polymerisation process, in which the higher molecular weight portion was made in the absence of chain transfer agent, and in which the molecular weight of the lower molecular weight portion was reduced by use of 2.5 wt% of mixed thiol chain transfer agents. Ammonium persulphate (0.5 wt% on monomers) was used as the initiator, and the surfactant was Akypo<sup>TM</sup> RLM100 (available from Kao, 3 wt% on monomers).

The monomer composition for the low molecular weight portion was styrene (82.5%), 2-hydroxyethyl methacrylate (2.5%) and acrylic ester monomers (15.0%). The overall monomer composition was styrene (73.85 wt%), 2-hydroxyethyl methacrylate (6.25 wt%) and acrylic ester monomers (19.9 wt%). The emulsion had a particle size of 78 nm and a Tg midpoint (as measured by dsc) of 67°C. GPC analysis against polystyrene standards showed a bimodal molecular weight distribution with  $M_n = 30,000$ ,  $M_w = 249,000$ ,  $M_w/M_n = 8.3$ . The solids content was 40 wt%.

### 1.5. Synthesis of Latex b-2

A latex was made in a similar manner to Latex b-1. The emulsion had a particle size of 79 nm, and a Tg midpoint (as measured by differential scanning calorimetry (dsc)) of 66 °C. GPC analysis against polystyrene standards showed the resin to have  $M_n = 31,000$ ,  $M_w = 252,000$ ,  $M_w/M_n = 8.1$ . The solids content was 40 wt%.

## 2. Pigment dispersion

A dispersion of Pigment Red 122 (Hostaperm<sup>TM</sup> Pink E, Clariant) was used. The pigment was milled in water using a bead mill, with Akypo<sup>TM</sup> RLM100 (Kao) and Solsperse<sup>TM</sup> 27000 (Avecia) (a polymeric dispersant) as dispersants. The pigment content  
5 of the dispersion was 22.1 wt%.

## 3. Wax dispersion

An aqueous wax dispersion was used which contained an 80:20 mixture of Paraflint<sup>TM</sup> C80 (Fischer-Tropsch wax from Sasol) and Carnauba wax. Akypo<sup>TM</sup> RLM 100  
10 was used as the dispersant. The mean volume particle size of the wax was approximately 0.4  $\mu\text{m}$ , and the solids content 25 wt%. Analysis by differential scanning calorimetry (dsc) of the dried dispersion showed the wax to have a melting point (peak position from the dsc trace) of approximately 76 °C

## 4. Toner preparation

### 4.1 Toner 1

Latex a-1 ( 7150 g), Latex b-1 (825 g) the wax dispersion (1429 g), the pigment dispersion (475 g, containing 105 g Pigment Red 122) and a paste of Bontron E88 (308  
20 g, Orient, containing 60 g of Bontron E88) and water (19830 g) were mixed and stirred. The temperature was raised to 40°C. The mixed dispersions were circulated for 10 mins through a high shear mixer and back into the vessel. Then, as the material was circulating a solution of sulphuric acid was added into the high shear mixer to reduce the pH to 2.5. The temperature was then raised to 55°C, and stirring continued for 1 hr. A solution of  
25 sodium dodecylbenzenesulphonate (750 g of a 10% solution) was added, and dilute sodium hydroxide solution was added to raise the pH to 7.3. The temperature was then raised to 120°C and stirring continued for a further 80 mins. Coulter Counter<sup>TM</sup> analysis showed the mean volume particle size was 8.7  $\mu\text{m}$  and the final GSD was 1.25. Microscopic analysis showed the toner particles to be of uniform size and of smooth, off-  
30 spherical shape. Analysis with a Flow Particle Image Analyser (Sysmex FPIA,) showed the mean circularity to be 0.95

The resultant magenta toner dispersion was filtered on a pressure filter, and washed with water. The toner was then dried in an oven. Analysis by GPC against polystyrene standards, showed the toner resin to have  $M_n = 3,500$ ,  $M_w = 50,600$ ,  $M_w/M_n$   
35  $= 14.4$ .

Analysis by transmission electron microscopy (TEM) showed the presence of wax domains in the toner, the domain size being approximately 1.0-1.5  $\mu\text{m}$ . BET surface area measurements showed the particles to have a surface area of 0.85  $\text{m}^2/\text{g}$ .

A portion of the toner was blended using a Prism blender with 0.5 wt % of  
40 Aerosil<sup>TM</sup> R812S (Degussa) hydrophobic silica. Analysis by SEM and image analysis

showed the mean SF1 value to be 133, and the 50% value (from the cumulative distribution curve) to be 129. The toner was then printed in a monocomponent monochrome printer which had been modified to remove the fuser, to allow printing of unfused images. Unfused print samples were prepared at 1.0 and 2.0 mg/cm<sup>2</sup> using multiple passes through the printer.

The images were then fused off-line using a QEA Fuser-Fixer equipped with a pair of heated oil-less fuser rollers. The fuser speed was set to 20ppm for images printed on paper, and 10ppm for images printed on transparencies for an overhead projector. For the prints on both paper and transparency, no hot offset or paper wrapping was found to occur up to 175°C (the maximum fusion temperature studied)

The samples printed and fused on acetates were examined using a Minolta CM-3600d Haze Meter, according to ASTM D 1003. The results are shown in Table 1:

Table 1

Fusion temperature (°C)	Haze % (H)	
	1 mg/cm <sup>2</sup> print density	2 mg/cm <sup>2</sup> print density
130	29.3	42.5
135	25.6	42.9
140	27.1	40.8
145	26.8	42.0
150	26.2	40.4
155	25.1	38.8
160	25.5	39.5
165	24.4	40.8
170	23.4	40.3
175	23.2	40.0
Haze ratio $H_{(130)}/H_{(160)}$	1.15	1.08

As can be seen the samples show minimal variation in haze with fusion temperature in the range studied.

A separate sample of the toner was then printed in a similar printer, but this time with the fuser unit installed. A print run of 1000 text prints was carried out, and the masses of both the consumed toner, and the toner sent to the waste tray were measured. From this a usage efficiency figure, defined as

$$[1 - \{(\text{mass of toner sent to the waste tray}) / (\text{mass of toner consumed})\}] \times 100$$

was calculated. The value was 93%.

After a 3000 page print test there was found no noticeable background development on the photoconductor, and no photoconductor filming.

#### 4.2. Toners 2-7

Further Toners 2-7 were made by a similar process to that described for Toner 1, except that the step of adding sodium dodecylbenzenesulphonate prior to the coalescence step was omitted. The latexes used for each toner are shown in Table 2. The toners contained 3.5 wt% Pigment Red 122, and 2 wt% E88 CCA. The toner shape was controlled in each case by the length of the coalescence process (heating above the latex  $T_g$ ). The average toner particle size (Coulter Counter<sup>TM</sup>, aperture 100 $\mu$ m), mean circularity (FPIA measurement) and BET surface area of the base toner (i.e. before blending with surface additive) were measured.

Each base toner was then blended with silica as surface additive to produce formulated toner. Two different silica formulations (Type I and II) were used so that each base toner produced two formulated toners:

Type I: a low particle size hydrophobised silica (BET surface area 220 m<sup>2</sup>/g)

Type II: a mixture of a low particle size hydrophobised silica (BET surface area 220 m<sup>2</sup>/g) and a larger particle size hydrophobised silica (BET surface area approximately 50 m<sup>2</sup>/g).

The SF1 and SF2 values were then measured on Type I formulated toner.

The properties of the toners 2-7 are shown in Table 2.

Table 2

Toner	Latexes		Average particle size, $D_{v50}$ ( $\mu$ m)	Mean circularity of base toner from FPIA	SF1 of formulated toner*	SF2 of formulated toner*	BET surface area of base toner (m <sup>2</sup> /g)
2	a-2	b-2	8.1	0.91	152	150	1.5
3	a-2	b-2	7.9	0.95	142	128	0.9
4	a-3	b-2	8.2	0.96	111	118	0.7
5	a-2	b-2	6.8	0.91	152	150	1.9
6	a-2	b-2	6.8	0.94	139	128	0.9
7	a-3	b-2	6.8	0.98	116	117	0.9

\* measured on toners with Type I surface additive formulation

Transfer efficiency (TE) data was then recorded for transfer from the organic photoconductor (OPC) of a monocomponent monochrome printer to a transparency substrate by measuring the mass of toner on the OPC and on the substrate by vacuuming the toner into a filter which was weighed. Masses on the OPC were determined by crash-

stopping the printer. Masses on the substrate were determined by stopping the print before the fuser. The control parameters of the printer were altered to develop different print densities, and the data in Table 3 below shows TE values for each toner recorded across a range of print densities.

Table 3

Toner	Surface Additive Type	Transfer Efficiency (%) OPC to substrate
2	I	94-96
2	II	87-94
3	I	99-100
3	II	95-97
5	I	94
5	II	93-99
6	I	97-100
6	II	~100

It can be seen that the non-spherical toners having the best transfer efficiency are toners 3 and 6. In some cases the transfer efficiency is up to 100%. Toners 2 and 5 also have good but generally lower transfer efficiency. The non-spherical toners also clean well from a photoconductor using a mechanical cleaning device. Toners 4 and 7 (results not shown) are the most spherical shape and these toners transfer from a photoconductor to a substrate well but efficiency of cleaning from a photoconductor with a mechanical cleaning device is lower than for the non-spherical toners.

Throughout the description and claims of this specification, the words "comprise" and "contain" and variations of the words, for example "comprising" and "comprises", mean "including but not limited to", and are not intended to (and do not) exclude other components.

Unless the context clearly indicates otherwise, plural forms of the terms herein are to be construed as including the singular form and vice versa.

It will be appreciated that variations to the foregoing embodiments of the invention can be made while still falling within the scope of the invention. Each feature disclosed in this specification, unless stated otherwise, may be replaced by alternative features serving the same, equivalent or similar purpose. Thus, unless stated otherwise, each feature disclosed is one example only of a generic series of equivalent or similar features.

All of the features disclosed in this specification may be combined in any combination, except combinations where at least some of such features and/or steps are mutually exclusive. In particular, the preferred features of the invention are applicable to all aspects of the invention and may be used in any combination. Likewise, features described in non-essential combinations may be used separately (not in combination).

It will be appreciated that many of the features described above, particularly of the preferred embodiments, are inventive in their own right and not just as part of an embodiment of the present invention. Independent protection may be sought for these features in addition to or alternative to any invention presently claimed.

Claims

1. A toner for developing an electrostatic image comprising toner particles which include a binder resin, a wax and a colorant, wherein the wax has a melting point of  
5 between 50 and 150°C, the wax exists in the toner particles in domains of 2 µm or less mean particle size and:

(a) the mean circularity of the toner particles as measured by a Flow Particle Image Analyser is at least 0.90; and

(b) the shape factor, SF1, of the toner particles is at most 165.

10 2. A toner according to Claim 1 wherein the mean circularity of the toner particles is in the range from 0.93 to 0.99.

15 3. A toner according to Claim 2 wherein the mean circularity of the toner particles is in the range from 0.94 to 0.96.

4. A toner according to any one of Claims 1 or 3 wherein SF1 of the toner particles is in the range from 105 to 155.

20 5. A toner according to Claim 4 wherein SF1 of the toner particles is at most 145.

6. A toner according to Claim 4 wherein SF1 of the toner particles is in the range from 130 to 150.

25 7. A toner according to Claim 6 wherein SF1 of the toner particles is in the range from 135 to 145.

8. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the shape factor, SF2, of the toner particles is in the range from 105 to 155.

30 9. A toner according to Claim 8 wherein SF2 of the toner particles is at most 145.

10. A toner according to Claim 9 wherein SF2 of the toner particles is in the range from 120 to 140.

35 11. A toner according to Claim 10 wherein SF2 of the toner particles is in the range from 125 to 135.

40 12. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the BET surface area of the toner particles before any optional blending with surface additives is 0.5-2.0

m<sup>2</sup>/g.

13. A toner according to Claim 12 wherein the BET surface area of the particles is 0.6-1.3 m<sup>2</sup>/g.

14. A toner according to Claim 13 wherein the BET surface area of the particles is 0.7-1.1 m<sup>2</sup>/g.

15. A toner according to Claim 14 wherein the BET surface area of the particles is 0.9-1.0 m<sup>2</sup>/g

16. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the binder resin has a ratio of weight average molecular weight (Mw) to number average molecular weight (Mn) of at least 3.

17. A toner according to Claim 16 wherein the ratio Mw/Mn is at least 5.

18. A toner according to Claim 17 wherein the ratio Mw/Mn is at least 10.

19. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the wax exists in the toner in domains of mean diameter 1.5µm or less.

20. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the binder resin is prepared from at least one latex containing a resin having a monomodal molecular weight distribution and at least one latex containing a resin having a bimodal molecular weight distribution.

21. A toner according to Claim 20 wherein the monomodal molecular weight resin is a low molecular weight resin and has a number average molecular weight of from 3000 to 10000.

22. A toner according to Claim 21 wherein the monomodal molecular weight resin has a number average molecular weight of from 3000 to 6000.

23. A toner according to any of Claims 20-22 wherein the bimodal resin has a weight average molecular weight of from 100,000 to 500,000.

24. A toner according to Claim 23 wherein the bimodal resin has a weight average molecular weight of from 200,000 to 400,000.

25. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the resin comprises a copolymer of (i) a styrene or substituted styrene, (ii) at least one alkyl acrylate or methacrylate and (iii) an hydroxy-functional acrylate or methacrylate.

26. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the wax has a melting point of from 50 to 130°C.

27. A toner according to claim 26 wherein the wax has a melting point of from 50 to 110 °C.

28. A toner according to claim 27 wherein the wax has a melting point of from 65 to 85 °C.

29. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the wax comprises a wax selected from the group consisting of: a polyethylene wax, a paraffin wax, a Fischer-Tropsch wax and an ester wax, including Carnauba wax.

30. A toner according to any one of the preceding Claims wherein the amount of wax incorporated in the toner is from 1 to 30 wt% based on the total weight of toner.

31. A toner according to Claim 30 wherein the amount of wax is from 3 to 20 wt%.

32. A toner according to Claim 31 wherein the amount of wax is from 5 to 15 wt%.

33. A toner according to any of the preceding Claims which further comprises a charge control agent.

34. A process for forming an image, the process comprising developing an electrostatic image using a toner according to any one of the preceding claims, wherein the haze at a print density of 1.0 mg/cm<sup>2</sup> is below 40, and the ratio of the values at fusion temperatures of 130 and 160°C is at most 1.5.

35. A process for forming an image according to Claim 34 wherein the ratio of haze values is at most 1.3.

36. A process for forming an image according to Claim 35 wherein the ratio of haze values is at most 1.2.

37. A process for the manufacture of a toner according to any one of the preceding claims 1 to 33 which comprises the following steps:

I. providing a latex dispersion;

- II. providing a wax dispersion;
- III. providing a colorant dispersion
- IV. mixing the latex dispersion, wax dispersion and colorant dispersion; and
- V. causing the mixture to flocculate.

5

38. A process according to Claim 37 wherein the latex dispersion comprises an ionic surfactant.

10

39. A process according to Claim 37 or claim 38 wherein the preparation of the latex dispersion comprises mixing together at least one latex containing a resin having a monomodal molecular weight distribution and at least one latex containing a resin having a bimodal molecular weight distribution.

15

40. A process according to claim 39 wherein the latex containing a resin having a bimodal molecular weight distribution is prepared by a process comprising the successive steps of forming a polymer of high molecular weight distribution followed by forming a polymer of low molecular weight distribution such that the resulting latex comprises composite particles comprising both said low molecular weight polymer and said high molecular weight polymer.

20

41. A process according to any one of Claims 37 to 40 which, prior to step iv, further comprises the step of providing a charge control agent dispersion, which dispersion is then incorporated in step iv by mixing.

25

42. A process according to claim 41 wherein the charge control agent is milled with the colorant.

30

43. A process according to any one of claims 37 to 42 wherein the preparation of the wax dispersion comprises the mixing together of the wax with an ionic surfactant.

44. A process according to any of claims 37 to 43 wherein the preparation of the colorant dispersion comprises the milling together of the colorant with an ionic surfactant.

35

45. A process according to claims 38, 43 and 44 wherein the dispersions of latex, colorant, wax, and charge control agent where present, have the same sign charge on the surfactant.

46. A process according to claim 45 wherein the surfactant present in the dispersions contains a group which can be converted from an ionic to a non-ionic form and vice versa

by adjustment of pH.

47. A process according to claim 46 wherein the surfactant contains a carboxylic acid group and the dispersions are mixed in step (iv) at neutral to high pH and the flocculation step (v) is then effected by reduction of pH.

48. A process according to claim 46 wherein the surfactant contains a tertiary amine group and the dispersions are mixed in step (iv) at neutral to low pH and the flocculation step (v) is then effected by increase of pH.

49. A process according to any of claims 37 to 48 further comprising heating the flocculated mixture obtained after step (v) to form loose aggregates of particle size from 3 to 20  $\mu\text{m}$ .

50. A process according to claim 49 further comprising heating the aggregates to a temperature above the  $T_g$  of the latex to induce coalescence to form toner particles.

51. A process according to claim 50 further comprising blending the particles with one or more surface additives.

52. A process according to claim 51 wherein the surface additives comprise one of the following: (i) hydrophobised silica ; (ii) large and small particle size silica which may optionally be hydrophobised (iii) hydrophobised silica and one or both of hydrophobised titania and hydrophilic or hydrophobised alumina ; (iv) large and small particle size silica and one or both of hydrophobised titania and hydrophilic or hydrophobised alumina.

53. A process for the manufacture of an electrophotographic apparatus and/or a component of the apparatus and/or a consumable for use with the apparatus, the process using a toner as claimed in any of claims 1 to 33.

54. An electrophotographic apparatus, a component of the apparatus and/or a consumable for use with the apparatus, which comprises a toner as claimed in any of claims 1 to 33.

55. An electrophotographic apparatus according to claim 54 which has one or more of the following:

- i) a developer roller and metering blade ;
- ii) a cleaning device for mechanically removing waste toner from a photoconductor ;

5

- iii) a photoconductor that is charged by a contact charging means;
- iv) a contact development member;
- v) oil-less fusion rollers; and/or
- vi) is a four colour printer or copier, including a tandem machine.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No

PCT/GB 03/01520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 G03G9/08 G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 962 832 A (CANON KK) 8 December 1999 (1999-12-08)  page 7, paragraph 46 - paragraph 52; claims 1-8 page 15, line 39 - line 55 page 16, line 15 - line 16 page 8, paragraph 59 page 15, paragraph 114 - paragraph 117	1-10, 19, 25-36, 54, 55
X	page 5 - page 6; examples A, B, C, D, E page 31; example 1	53
Y	US 5 955 235 A (LIN) 21 September 1999 (1999-09-21)	1-10, 19, 25-36, 54, 55
X	column 15, line 23 - line 28	53
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2003

Date of mailing of the international search report

17/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogt, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/GB 03/01520

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 947 887 A (CANON KK) 6 October 1999 (1999-10-06)  abstract; claim 1 page 14, line 41 - line 52 page 21; table 2	1, 17-19, 25-36, 54, 55
X	page 21 - page 22; example 1 ---	53
Y	US 5 486 445 A (VAN DUSEN JOHN G ET AL) 23 January 1996 (1996-01-23)  abstract column 14 - column 15; example 1 ---	1, 17-19, 25-36, 54, 55
X	US 6 057 076 A (BERKES JOHN S ET AL) 2 May 2000 (2000-05-02)	1, 19, 25-36, 54, 55
X	column 14; table 1 column 13 - column 14; example 1 ---	53
A	US 6 268 102 B1 (PATEL RAJ D ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) column 23; example 1 ---	1, 34, 37, 54
A	US 5 482 812 A (HOPPER MICHAEL A ET AL) 9 January 1996 (1996-01-09) column 12, line 46 - column 13, line 11 claim 1 ---	1, 34, 37, 54
A	US 6 120 967 A (MARTIN TANYA JANE ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) column 13 - column 14; example 1 ---	1, 34, 37, 54
A	US 5 965 316 A (KMIETIK-LAWRYNOWICZ GRAZYNA E ET AL) 12 October 1999 (1999-10-12) claim 1 -----	37

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/GB 03/01520

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0962832 A	08-12-1999	EP 0962832 A1	08-12-1999
		JP 2001013732 A	19-01-2001
		US 6096468 A	01-08-2000
US 5955235 A	21-09-1999	NONE	
EP 0947887 A	06-10-1999	CN 1232996 A	27-10-1999
		EP 0947887 A2	06-10-1999
		JP 11344829 A	14-12-1999
		US 2001033983 A1	25-10-2001
US 5486445 A	23-01-1996	NONE	
US 6057076 A	02-05-2000	NONE	
US 6268102 B1	31-07-2001	NONE	
US 5482812 A	09-01-1996	NONE	
US 6120967 A	19-09-2000	JP 2001228651 A	24-08-2001
US 5965316 A	12-10-1999	NONE	

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-522741

(P2005-522741A)

(43) 公表日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/097

F 1

G03G 9/08 365  
G03G 9/08  
G03G 9/08 374  
G03G 9/08 375  
G03G 9/08 325

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-584831 (P2003-584831)  
(86) (22) 出願日 平成15年4月8日(2003.4.8)  
(85) 翻訳文提出日 平成16年12月7日(2004.12.7)  
(86) 国際出願番号 PCT/GB2003/001520  
(87) 国際公開番号 W02003/087949  
(87) 国際公開日 平成15年10月23日(2003.10.23)  
(31) 優先権主張番号 0208204.8  
(32) 優先日 平成14年4月10日(2002.4.10)  
(33) 優先権主張国 英国(GB)  
(31) 優先権主張番号 0221090.4  
(32) 優先日 平成14年9月11日(2002.9.11)  
(33) 優先権主張国 英国(GB)

(71) 出願人 500060825  
アベシア・リミテッド  
イギリス国マンチェスター エム9・8ズ  
ィーエス、ブラックリー、ヘクサゴン・ハ  
ウス  
(74) 代理人 100089705  
弁理士 社本 一夫  
(74) 代理人 100076691  
弁理士 増井 忠武  
(74) 代理人 100075270  
弁理士 小林 泰  
(74) 代理人 100080137  
弁理士 千葉 昭男  
(74) 代理人 100096013  
弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的に製造したトナーとその製造プロセス

(57) 【要約】

バインダー樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を含む静電画像を現像するためのトナーであって、前記ワックスは50～150℃の融点を有し、前記ワックスは前記トナー粒子中に2 μm以下の平均粒径のドメインで存在し、(a)フロー・パーティクル・イメージ・アナライザにより測定したトナー粒子の平均真円度は少なくとも0.90であり；及び(b)前記トナー粒子の形状係数、SFIは多くて165である。前記トナーの製造プロセスは、以下の段階：ラテックス分散液を準備し；ワックス分散液を準備し；着色剤分散液を準備し；前記ラテックス分散液、ワックス分散液及び着色剤分散液を混合し；次いで前記混合物をフロキュレーションさせる、各段階を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

バインダー樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を含む静電画像を現像するためのトナーであって、前記ワックスは50～150℃の融点を有し、前記ワックスはトナー粒子中に2  $\mu$ m以下の平均粒径のドメインで存在し、

(a)フローパーティクル・イメージ・アナライザにより測定した前記トナー粒子の平均真円度が少なくとも0.90であり；及び

(b)前記トナー粒子の形状係数、SF1が多くて165である、前記トナー。

## 【請求項2】

前記トナー粒子の平均真円度が0.93～0.99である、請求項1に記載のトナー。

## 【請求項3】

前記トナー粒子の平均真円度が0.94～0.96である、請求項2に記載のトナー。

## 【請求項4】

前記トナー粒子のSF1が105～155である、請求項1または3のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項5】

前記トナー粒子のSF1が多くて145である、請求項4に記載のトナー。

## 【請求項6】

前記トナー粒子のSF1が130～150の範囲である、請求項4に記載のトナー。

## 【請求項7】

前記トナー粒子のSF1が135～145の範囲である、請求項6に記載のトナー。

## 【請求項8】

前記トナー粒子の形状係数、SF2が105～155の範囲である、請求項1～7のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項9】

前記トナー粒子のSF2が多くて145である、請求項8に記載のトナー。

## 【請求項10】

前記トナー粒子のSF2が120～140の範囲である、請求項9に記載のトナー。

## 【請求項11】

前記トナー粒子のSF2が125～135の範囲である、請求項10に記載のトナー。

## 【請求項12】

表面添加剤と任意選択でブレンドする前の前記トナー粒子のBET表面積が0.5～2.0m<sup>2</sup>/gである、請求項1～11のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項13】

前記粒子のBET表面積が0.6～1.3m<sup>2</sup>/gである、請求項12に記載のトナー。

## 【請求項14】

前記粒子のBET表面積が0.7～1.1m<sup>2</sup>/gである、請求項13に記載のトナー。

## 【請求項15】

前記粒子のBET表面積が0.9～1.0m<sup>2</sup>/gである、請求項14に記載のトナー。

## 【請求項16】

前記バインダー樹脂が少なくとも3の重量平均分子量(Mw)対数平均分子量(Mn)の比を有する、請求項1～15のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項17】

前記比Mw/Mnが少なくとも5である、請求項16に記載のトナー。

## 【請求項18】

前記比Mw/Mnが少なくとも10である、請求項17に記載のトナー。

## 【請求項19】

前記ワックスが前記トナー中に平均直径1.5 $\mu$ m以下のドメインで存在する、請求項1～18のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項20】

前記バインダー樹脂が、モノモーダル分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスと、バイモーダル分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスとから製造される、請求項1～19のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項21】

前記モノモーダル分子量の樹脂が低分子量樹脂であり、3000～10000の数平均分子量を有する、請求項20に記載のトナー。

## 【請求項22】

前記モノモーダル分子量の樹脂が、3000～6000の数平均分子量を有する、請求項21に記載のトナー。

## 【請求項23】

前記バイモーダル樹脂が100,000～500,000の重量平均分子量を有する、請求項20～22のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項24】

前記バイモーダル樹脂が200,000～400,000の重量平均分子量を有する、請求項23に記載のトナー。

## 【請求項25】

前記樹脂が、(i)スチレンまたは置換スチレン、  
(ii)少なくとも一種のアルキルアクリレートまたはメタクリレートと、  
(iii)ヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレート  
のコポリマーを含む、請求項1～24のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項26】

前記ワックスが50～130℃の融点を有する、請求項1～25のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項27】

前記ワックスが50～110℃の融点を有する、請求項26に記載のトナー。

## 【請求項28】

前記ワックスが65～85℃の融点を有する、請求項27に記載のトナー。

## 【請求項29】

前記ワックスが、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス及びカルナウバワックスなどのエステルワックスからなる群から選択されるワックスを含む、請求項1～28のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項30】

前記トナー中に含まれるワックスの量が、トナーの全重量をベースとして1～30重量%である、請求項1～29のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項31】

前記ワックスの量が3～20重量%である、請求項30に記載のトナー。

## 【請求項32】

前記ワックスの量が5～15重量%である、請求項31に記載のトナー。

## 【請求項33】

さらに帯電制御剤を含む、請求項1～32のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項34】

画像形成プロセスであって、前記プロセスは請求項1～33のいずれか1項に記載のトナーを使用して静電画像を現像することを含み、ここで1.0mg/cm<sup>2</sup>のプリント濃度におけるヘイズは40以下であり、且つ130と160℃の定着温度における前記値の比は多くて1.5である、前記プロセス。

## 【請求項35】

前記ヘイズ値の比が多くて1.3である、請求項34に記載の画像形成プロセス。

## 【請求項36】

前記ヘイズ値の比が多くて1.2である、請求項35に記載の画像形成プロセス。

## 【請求項37】

請求項1～33のいずれか1項に記載のトナーの製造プロセスであって、

- I. ラテックス分散液を準備し；
- II. ワックス分散液を準備し；
- III. 着色剤分散液を準備し；
- IV. 前記ラテックス分散液、ワックス分散液と、着色剤分散液とを混合し；次いで
- V. 前記混合物をフロキュレーションさせる、各段階を含む前記プロセス。

## 【請求項38】

前記ラテックス分散液が、イオン性界面活性剤を含む、請求項37に記載のプロセス。

## 【請求項39】

請求項37または請求項38に記載のプロセスであって、前記ラテックス分散液の製造が、モノモダル分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスと、バイモダル分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスとを一緒に混合することを含む、前記プロセス。

## 【請求項40】

請求項39に記載のプロセスであって、バイモダル分子量分布を有する樹脂を含有する前記ラテックスは、得られたラテックスが低分子量ポリマーと高分子量ポリマーのいずれをも含む複合体粒子を含むように、高分子量分布のポリマーを形成し、続いて低分子量分布のポリマーを形成する連続段階を含むプロセスによって製造する、前記プロセス。

## 【請求項41】

段階ivの前に、さらに帯電制御剤の分散液を準備する段階を含み、この分散液は段階ivで混合することによって配合される、請求項37～40のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項42】

前記帯電制御剤を着色剤と粉砕する、請求項41に記載のプロセス。

## 【請求項43】

前記ワックス分散液の製造が、前記ワックスとイオン性界面活性剤とを一緒に混合することを含む、請求項37～42のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項44】

前記着色剤分散液の製造が、前記着色剤とイオン性界面活性剤とを一緒に粉砕することを含む、請求項37～43のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項45】

ラテックス、着色剤、ワックス及び配合する場合には帯電制御剤の分散液は前記界面活性剤と同じ符号の電荷を有する、請求項38、43及び44に記載のプロセス。

## 【請求項46】

請求項45に記載のプロセスであって、前記分散液に含まれる界面活性剤が、pHを調節することによってイオン形から非イオン形へ、及び非イオン形からイオン形へ転換することができる基を含有する、前記プロセス。

## 【請求項47】

請求項46に記載のプロセスであって、前記界面活性剤がカルボン酸基を含有し、中性から高いpHで前記分散液を段階(iv)で混合し、次いで前記フロキュレーション段階(v)はpHを低くすることによって実施する、前記プロセス。

## 【請求項48】

請求項46に記載のプロセスであって、前記界面活性剤が三級アミン基を含有し、前記分散液を中性から低いpHで段階(iv)で混合し、次いで前記フロキュレーション段階(v)はpHを高くすることによって実施する、前記プロセス。

## 【請求項49】

段階(v)の後に得られたフロキュレーション混合物を加熱して、粒径3～20 $\mu$ mの緩い凝集体を形成することをさらに含む、請求項37～48のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項50】

前記ラテックスのTgを超える温度に前記凝集体を加熱して、融合を誘発させてトナー粒子を形成することをさらに含む、請求項49に記載のプロセス。

【請求項51】

前記粒子を一種以上の表面添加剤とブレンドすることをさらに含む、請求項50に記載のプロセス。

【請求項52】

請求項51に記載のプロセスであって、前記表面添加剤が以下の(i)疎水化シリカ；(ii)場合により疎水化されていてもよい大粒径と小粒径のシリカ；(iii)疎水化シリカと、疎水化チタニアと親水性若しくは疎水性アルミナの一方または両方；(iv)大粒径と小粒径のシリカと、疎水化チタニアと親水性または疎水化アルミナの一方または両方、の一つを含む、前記プロセス。

【請求項53】

電子複写装置及び／または前記装置の構成要素及び／または前記装置で使用するための消耗品の製造プロセスであって、前記プロセスは請求項1～33のいずれか1項に記載のトナーを使用する、前記プロセス。

【請求項54】

請求項1～33のいずれか1項に記載のトナーを含む、電子複写装置、前記装置の構成要素及び／または前記装置で使用するための消耗品。

【請求項55】

i) 現像ローラーと計量ブレード；  
ii) 光導体から廃棄トナーを機械的に除去するためのクリーニング装置；  
iii) 接触帯電手段によって帯電された光導体；  
iv) 接触現像部材；  
v) オイルレス定着ローラー；及び／または  
vi) タンデム機を含む、四色カラープリンターまたはコピー機  
の一つ以上を有する、請求項54に記載の電子複写装置。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、静電画像の形成に使用するためのトナー、その製造プロセス、それらを使用するプロセス、並びにトナー装置及びそれらを含む構成要素に関する。本発明はさらに、そのようなトナーを含む任意の電子複写装置(electroreprographic apparatus)、前記装置の構成要素及び前記装置で使用するための消耗品、並びにそのような電子複写装置、構成要素及び消耗品の製造法に関する。

【0002】

発明の背景

静電画像を現像するためのトナーは、顔料、樹脂及び他のトナー成分を溶融混練りし、続いて微粉化(pulverization)することにより慣用的に製造されている。許容可能な狭い粒径分布とするには、分級(classification)が必要である。

【0003】

近年、粉碎プロセスによって適当な粒径が得られない場合に、トナーへの化学的ルートに注目されており、このルートは分級段階の必要性を回避する。この分級段階を回避することによって、特に、ターゲット粒径が小さくなるに連れて高収率を達成することができる。小粒径のトナーは、よりよいプリント解像度、低いパイル高さ(pile height)、トナーカートリッジからの高い収率、早いまたは低温定着、及び低いペーパーカール(paper curl)を含む多くの理由に関して非常に有益である。

【0004】

ケミカルトナーへの幾つかのルートが例示されてきた。これらの例としては、懸濁重合、溶液-分散液プロセス及び凝集ルートが挙げられる。凝集プロセス(aggregation process)は、狭い粒径分布の生成、及び種々の形状のトナーを製造できるということなどの幾

つかの好都合な点を提案する。トナーの形状は、有機光導体(organic photoconductor : OPC)からの支持体へのトナー転写において、及びブレードクリーナーによるOPCのクリーニングにおいて特に重要である。

【0005】

幾つかの凝集プロセスが報告されている。米国特許第4996127号(Nippon Carbide)は、カーボンブラックの分散液とのエマルジョン重合によって製造した樹脂粒子を加熱及び攪拌することによってブラックトナー粒子を成長させるプロセスであって、ここで前記樹脂は酸性または塩基性の極性基を含有する前記プロセスについて報告している。Xerox(たとえば米国特許第5418108号)の多くの特許では、アニオン性界面活性剤によって安定化した粒子を、カチオン性界面活性剤で安定化した粒子と混合する(またはカチオン性界面活性剤を、アニオン性界面活性剤で安定化した粒子に添加する)フロキュレーションプロセス(flocculation process)について記載している。米国特許第5066560号及び同第4983488号(Hitachi Chemical Co.)は、顔料の存在下でのエマルジョン重合、続いて硫酸マグネシウムまたは塩化アルミニウムなどの無機塩との凝固(coagulation)について記載している。出願人自身の特許出願PCT国際公開第W098/50828号及び同第W099/50714号では、ラテックス(すなわち、樹脂の水性分散液)と顔料を安定化させるために使用する界面活性剤をpH変化によってイオン性から非イオン性に転換させて、フロキュレーションを開始させる凝集プロセスについて記載する。

【0006】

支持体上に永続的な画像を形成させるためには、支持体上にトナー粒子を定着または固定することが必要である。これは、通常、ローラーの少なくとも一方を加熱した、二つのローラーの間に非定着画像を通すことによって達成される。このトナーは固定化プロセスの間に定着ローラー(fuser roller)には粘着しないことが重要である。一般的な故障形態としては、紙の巻き付き(paper wrapping)(紙がローラー通路に続くところで)及びオフセット(トナー画像が定着ローラーに転写されて、紙の違う部分かまたはもう一枚の紙シートに戻される場合)が挙げられる。これらの問題を解決する一つの方法は、剥離流体、たとえばシリコンオイルを定着ローラーに適用することである。しかしながら、これには、定着後にページにオイルが残存し、二重(両面)印刷でも問題が発生することがあり、そしてオペレーターは定期的にオイルディスペンサを補充しなければならないという多くの不都合な点がある。これらの問題は、トナーが加熱された定着ローラーと接触している間に、トナー中に含まれるワックスが融解する、いわゆる「オイルレス(oil-less)」定着に関する要求につながってきている。融解したワックスは剥離剤として機能し、シリコンオイル適用の必要性をなくす。

【0007】

トナーにワックスを配合することに関しては多くの問題がある。トナー表面に存在するワックスは、摩擦電気帯電(triboelectric charging)及び流動特性に影響を与えることがあり、トナーブロッキング(blocking)を導くことによってトナーの貯蔵安定性を低下させるかもしれない。頻繁に発生するもう一つの問題は、計量ブレード(metering blade)及び現像ローラー(一成分プリンター用)またはキャリヤビーズ(二成分プリンターまたはコピー用)、並びに光導体ドラム(photoconductor drum)の上にワックスがフィルムを形成することである。接触帯電及び/または接触現像を使用する場合には、及びクリーニングブレードまたはローラーを使用する場合には、これらはトナーに過剰の応力を与え、よりフィルム形成させることがある。ワックスがトナー中に十分に分散されていないと、カラートナーでは透明性の問題が知見されることがあり、高いヘイズ値(haze value)となる。押出/粉碎化ルートにより製造した慣用のトナーを使用すると、上記問題が発生することなく、比較的少量のワックスを導入できることが証明されたただけであった。

【0008】

カラートナーを使用する場合、オイルレス剥離を達成するためのトナーにおける要求は、モノクローム印刷の場合よりもずっと過酷である。フルカラー印刷では通常四色が使用されるので、単位面積当たりに付着し得るトナーの質量は、ブラック印刷よりもずっと多

い。モノクローム印刷での約0.4~0.7mg/cm<sup>2</sup>と比較して、カラー印刷では約2mg/cm<sup>2</sup>以下の印刷密度となる可能性がある。層の厚さが厚くなるに連れて、ワックスを融解し、許容可能な定着温度及び速度で十分な剥離を達成することがより困難になる。もちろん、エネルギー消費が低く、長いフューザー耐用年数となるので、定着温度を最も低くするのが非常に望ましい。カラー印刷の場合、印刷物は高い透明性を示すことも重要である。さらに、グロスレベル(gloss level)を制御できることが必要である。カラートナーにワックスを配合すると、透明性で悪影響を与えかねず、高グロスレベルを達成するのが困難になることがある。

【0009】

ワックス融解効率、ワックスの融点を下げることによって高めることができる。しかしながら、このことによって貯蔵安定性問題が多くなり、OPCまたは計量ブレード上によりはっきりとフィルムが形成してしまう。ワックスのドメインサイズはトナーの剥離、貯蔵安定性及び透明性に影響を与えるので、これも重要である。

【0010】

トナーの剥離特性は、トナー、すなわちその樹脂の分子量分布によっても影響を受けることがある。ある割合の高分子量(あるいは架橋した樹脂)を含む分子量分布の広いトナーは、通常、高定着温度でオフセットに対して高い耐性を示す。しかしながら、大量の高分子量樹脂が含まれていると、トナーの溶融粘度が上昇し、これによって支持体に対する固定及び透明性を達成するために高定着温度が必要となる。印刷物のヘイズ値は定着温度で大きく変動し、低定着温度では許容できないほど高い値となるだろう。ヘイズは、ASTM D1003に従って、たとえばMinolta CM-3600dの分光光度計を使用して評価することができる。

【0011】

従って、オイルレス定着カラーシステムを達成するための要求条件は過酷である。高印刷密度などの許容可能な広範囲の剥離温度ウィンドウをもつ、合理的に低融解温度を達成することが必要である。印刷物は、制御可能なグロスと共に優れた透明性を示さなければならない。トナーは通常の貯蔵条件下でブロッキングを示してはならず、且つOPCまたは計量ブレードのフィルム形成を導いてはならない。

【0012】

さらに、印刷物の品質を長期の印刷工程にわたって保持し、且つトナーを効率的に使用することが重要である。これらの目的を達成するために、光導体(OPC)の非画像領域を殆ど現像してはならず、且つトナーは光導体から支持体へ(または中間の転写ベルトまたはローラーへ)高い転写効率を示さなければならない。この転写効率が100%に近いと、画像を転写した後に残存トナーを光導体から除去するクリーニング段階の必要性を回避することが可能である。しかしながら、多くの電子複写装置は、光導体から全ての残存トナーを除去するために(ブレードまたはローラーなどの)機械的クリーニング装置を含んでいる。そのような残存トナーは、光導体の非画像領域の現像、または光導体から支持体若しくは中間の転写ベルト若しくはローラーへの不完全な転写から発生することがある。二つ以上の転写段階(たとえば光導体から転写ベルトまたはローラーへ、続いて転写ベルトまたはローラーから支持体へ)が必要なことがある、カラー装置に関しては高い転写効率が特に重要である。

【0013】

当業界において、トナーの形状は、その転写特性及びクリーニング特性に著しい作用があることは公知である。慣用の粉碎方法によって製造したトナーは、その不規則な形状のため、中程度の転写効率の傾向しかない。球状のトナーは、懸濁重合またはラテックス凝集法などの化学的ルートによって製造することができる。これらのトナーは十分に転写可能であるが、洗浄ブレードなどの機械的クリーニング装置によるクリーニング効率は低い。

【0014】

従って、多くの要求条件を同時に満足できるトナーを製造することが望ましい。このト

ナーは、剥離オイルを適用しない加熱定着ローラーによって低温で支持体に固定できなければならない。トナーは、広範囲の定着温度及び速度にわたって、且つ広範囲のトナー印刷密度にわたって定着ローラーから剥離できなければならない。この目的を達成するために、トナーにワックスまたは他の内部剥離剤を配合することが必要である。この剥離剤は貯蔵安定性、印刷透明性またはトナー帯電特性に悪影響を与えてはならず、且つ光導体(OPC)のバックグラウンドを現像してはならない。これは、計量ブレードにも現像ローラーにも(一成分装置の場合)、あるいはキャリアビーズ(二成分装置の場合)にも、光導体にもフィルムを形成してはならない。さらに、トナーの形状は、光導体から支持体または中間の転写ベルト若しくはローラーへ、及び転写ベルト若しくはローラー(使用する場合)から支持体への高い転写効率を与えるために制御しなければならない。機械的クリーニング装置を使用する場合、トナーの形状は画像転写後に残存する全ての残存トナーを効果的に確実にクリーニングするようでなければならない。

【0015】

幾つかの特許では、一段階エマルジョン重合プロセスにより製造した単一のラテックスが、ワックス分散液で凝集される凝集プロセスを例示している。対イオン界面活性剤(すなわち、アニオンとカチオン界面活性剤)をベースとする系を使用する例としては、米国特許第5994020号及び同第5482812号(いずれもXerox)が挙げられる。無機凝固剤(coagulant)を使用する例としては、米国特許第5994020号、同第6120967号、同第6268103号及び同第6268102号(全てXerox)が挙げられる。混合無機及び有機凝固剤は、米国特許第6190820号及び同第6210853号(いずれもXerox)で使用されている。米国特許第4996127号(Nippon Carbide)は、酸性官能基を含有するラテックスを加熱し、ワックス分散液とカーボンプラックと攪拌して、凝集トナー粒子を成長させるプロセスを例示する。

【0016】

米国特許第5928830号(Xerox)は、コア・シェルラテックスを製造するための二段階エマルジョン重合を開示する。このシェルは、通常、コアよりも高い分子量及び/またはTgで製造されている。次いでラテックスを顔料と混合し、対イオン界面活性剤を使用してフロキュレーションする。ワックスの配合については例示されていない。

【0017】

米国特許第5496676号(Xerox)は、定着範囲を拡大するために種々の分子量の種々のラテックスのブレンドの使用を開示する。ラテックスはそれぞれ、一段階重合により製造する。トナーは対イオン界面活性剤を含有する顔料懸濁液で混合ラテックスをフロキュレーションすることにより製造する。ワックスの配合については例示されていない。

【0018】

米国特許第5965316号(Xerox)では、被包性(encapsulated)ワックスは、ワックス懸濁液の存在下でエマルジョン重合を実施することにより製造する。これらのワックスを含有するエマルジョンポリマーを同様の分子量のワックス非含有ラテックスと、対イオンフロキュレーション剤を使用して製造したトナーと混合する。

【0019】

日本特許第2000-35690号及び同第JP2000-98654号は、エステル型ワックスの非イオンの安定化された分散液を異なる分子量の混合ポリマーエマルジョンで凝集させる凝集プロセスについて記載する。

【0020】

米国特許第5910389号、同第6096465号及び同第6214510号(Fuji Xerox)は、融点 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ の炭化水素ワックスを含有する、種々の分子量の樹脂のブレンドについて開示する。米国特許第6251556号(Fuji Xerox)は、コア・シェルラテックスを製造するために樹脂のブレンド、並びに二段階エマルジョン重合についても開示する。配合される唯一のワックスは、高融点( $160^{\circ}\text{C}$ )ポリプロピレンワックスである。

【0021】

凝集プロセスでのトナー形状の制御が示されてきた。米国特許第5501935号及び同第6268102号(Xerox)は、いずれも球状粒子を例示する。非球状であるが、低い形状係数を有す

るトナーは、米国特許第6268103号 (Xerox) ; 同第6340549号、米国特許第6333131号、米国特許第6096465号、米国特許第6214510号及び米国特許第6042979号 (Fuji Xerox) ; 並びに米国特許第5830617号及び米国特許第6296980号 (Konica) に開示されている。転写効率を改善するのに低い形状係数の好都合な点が、米国特許第6214510号及び同第6042979号 (Fuji Xerox) 並びに米国特許第5830617号 (Konica) に示されている。トナーの形状係数について開示する他の参考文献としては、米国特許第5948582号、米国特許第5698354号、米国特許第5729805号、米国特許第5895151号、米国特許第6308038号、米国特許第5915150号及び米国特許第5753396号がある。しかしながらこれらの参考文献のいずれも、広範囲の定着温度及び印刷密度にわたってオイルレス定着ローラーからの剥離；広範囲の定着温度及び印刷密度にわたってOHPスライド用の高い透明性；高い転写効率及び光導体から全ての残存トナーを洗浄する能力、並びに長期の印刷工程にわたって計量ブレード、現像ローラー及び光導体にフィルムが形成しないことを示すことができる、一成分電子複写装置で使用するためのトナーについては開示していない。

【0022】

発明の概要

従って、上記必要条件を全て満たす、適当なトナーを得ること及びその製造プロセスは困難であり、そのそれぞれが系の最終パラメーターによってその物理的及び化学的特性に課せられた制約を有する、多くの可能な成分及びパラメーターを注意深く選択することが必要である。

【0023】

本発明に従って、バインダー樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を含む静電画像を現像するためのトナーであって、ここで前記ワックスは50～150℃の融点を有し、前記ワックスは2  $\mu$ m以下の平均粒径のドメインでトナー粒子に存在し、(a) フロー・パーティクル・イメージ・アナライザ (Flow Particle Image Analyzer) により測定したトナー粒子の平均真円度は少なくとも0.90であり、且つ(b) トナー粒子の形状係数、SF 1は多くて165である、前記トナーを提供する。

【0024】

フロー・パーティクル・イメージ・アナライザにより測定したトナー粒子の平均真円度は、好ましくは少なくとも0.93であり、より好ましくは少なくとも0.94である。トナー粒子の平均真円度は好ましくは0.99未満である。特に好ましい範囲は0.94～0.96である。

【0025】

トナー粒子の形状係数、SF1(以下に定義)は、好ましくは多くて155であり、より好ましくは多くて150であり、さらに好ましくは多くて145である。SF1は好ましくは少なくとも105である。特に好ましいSF1の範囲は130～150であり、特に最も好ましい範囲は135～145である。

【0026】

トナー粒子の形状係数、SF 2 (以下に定義)は、好ましくは多くて155であり、より好ましくは多くて145であり、さらに好ましくは多くて140であり、さらにより好ましくは多くて135である。SF2は好ましくは少なくとも105である。特に好ましいSF2の範囲は120～140であり、特に最も好ましい範囲は125～135である。

【0027】

融合(coalescence)段階後のトナーの平滑度は、たとえばBET法によりトナーの表面積を測定することにより評価することができる。配合されていないトナーのBET表面積が、0.50～2.0m<sup>2</sup>/gであるのが好ましく、好ましくは0.6～1.3m<sup>2</sup>/g、より好ましくは0.7～1.1m<sup>2</sup>/g、さらにより好ましくは0.9～1.0m<sup>2</sup>/gである。配合されていない(unformulated)とは、表面添加剤(surface additive: 外添剤)との全ての任意のブレンド前のトナーを意味する。

【0028】

トナー粒子の平均サイズは、4～10  $\mu$ mの範囲であるのが好ましい。

上記形状特性をもつトナーは、光導体から支持体へ(または中間転写ベルトまたはローラ

一)高い転写効率、場合によっては100%に近い転写効率をもつことが知見された。

【0029】

本出願人は、ブロッキングもフィルム形成も問題がなく、且つトナーフローにも摩擦帯電、または印刷透明度にも悪影響を及ぼすことなく、比較的多い量(たとえば5～15重量%)でワックスを配合し得ることを知見した。ワックスはトナー中に、2  $\mu$ m以下、好ましくは1.5  $\mu$ m以下の平均直径のドメインで存在する。好ましくは、ワックスのドメインは、平均直径0.5  $\mu$ m以上である。好ましくは、ワックスはトナーの表面には実質的に存在しない。比較的高いワックスレベルであると、高重量平均分子量(Mw)樹脂の過剰量を必要とすることなく、高印刷密度でさえもオイルレス剥離が可能である。これによって低温での固定、及びある範囲の定着温度での高い透明性が可能になる。

【0030】

樹脂は、重量平均分子量(Mw)対数平均分子量(Mn)の比が少なくとも3、好ましくは少なくとも5、より好ましくは少なくとも10であることができる。

高温で十分なオイルレス剥離を達成するためには、バインダー樹脂に含まれるポリマー鎖は広範囲の分子量を含むのが好ましい。このことは、大きく分子量の異なる樹脂粒子を混合するか、または広い分子量分布を含む、たとえば凝集プロセスによってバインダー樹脂を製造するためにラテックス(すなわち樹脂の水性分散液)を合成することによって達成することができる。両方のアプローチの組み合わせも使用することができる。

【0031】

バインダー樹脂を製造するためのラテックスは、当業界で公知の重合プロセス、好ましくはエマルジョン重合によって製造することができる。分子量分布は、連鎖移動剤(たとえばメルカプタン)を使用することにより、開始剤濃度を制御することにより、または加熱時間によって制御することができる。好ましくは、バインダー樹脂は、モノモーダルの分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスと、バイモーダルの分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスとから製造する。モノモーダルの分子量分布をもつ樹脂とは、gpcスペクトルがたった一本のピークを有するものを意味する。バイモーダルの分子量分布をもつ樹脂とは、gpcクロマトグラムが二本のピークまたはピークとショルダーとをもつものを意味する。バイモーダルの分子量分布をもつラテックスは、二段階重合によって製造することができる。好ましくは、高分子量樹脂を最初に製造し、続いて第二段階で低分子量樹脂を前記第一の樹脂の存在下で製造する。結果としてバイモーダルの分子量分布の樹脂は、高分子量と低分子量の樹脂の両方を含んで製造される。次いで、これをモノモーダルの低分子量樹脂と混合してもよい。本発明のさらなる側面では、3種類のラテックスを使用することができ、ここでこれらの少なくとも二種類はバイモーダルの分子量分布を示す樹脂であるのが好ましい。さらに、ラテックス中の第二のバイモーダル樹脂は、前記第一の樹脂よりも高分子量であるのが好ましい。

【0032】

好ましくは、ラテックスに含有されるモノモーダルの分子量の樹脂は、低分子量樹脂であり、3000～10000の数平均分子量を有し、より好ましくは3000～6000の数平均分子量を有する。(ラテックス中のモノモーダル樹脂に加えて)ラテックス中に含有される一種のバイモーダル樹脂からバインダー樹脂を製造する場合、このバイモーダル樹脂は好ましくは100,000～500,000、より好ましくは200,000～400,000の重量平均分子量を有する。(ラテックス中のモノモーダル樹脂に加えて)ラテックス中に含有される二種以上のバイモーダル樹脂からバインダー樹脂を製造する場合、(たとえば、100,000～500,000の重量平均分子量を有するバイモーダル樹脂に加えて)一方のバイモーダル樹脂は場合により、500,000～1,000,000以上の重量平均分子量を有していてもよい。

【0033】

高分子量樹脂は、多官能性モノマー(たとえばジビニルベンゼンまたは多官能性アクリレート)を配合することによって架橋された材料を含んでいてもよい。

トナー樹脂の全体の分子量分布は、3以上、より好ましくは5以上、最も好ましくは10以上のMw/Mnを示すのが好ましい。それぞれの樹脂のT<sub>g</sub>は好ましくは30～100℃、より好ま

しくは45～75℃、最も好ましくは50～70℃である。Tgが低すぎると、トナーの貯蔵安定性が低下する。Tgが高過ぎると、樹脂の熔融粘度が上昇し、それによって固定温度及び適当な透明性を達成するのに必要な温度が上昇してしまう。樹脂中の全ての成分が実質的に同様のTgをもつのが好ましい。

【0034】

樹脂は、エマルジョン重合用の以下の好ましいモノマーの一種以上を含むことができる：スチレン及び置換スチレン類；アクリレート及びメタクリレートアルキルエステル類（たとえばブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート若しくはメタクリレート、オクチルアクリレート若しくはメタクリレート、ドデシルアクリレート若しくはメタクリレートなど）；極性官能基を有するアクリレートまたはメタクリレートエステル類、たとえばヒドロキシ若しくはカルボン酸官能基、ヒドロキシ官能基が好ましい[特に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、若しくはヒドロキシ末端化ポリ(エチレンオキシド)アクリレート若しくはメタクリレート、またはヒドロキシ末端化ポリ(プロピレンオキシド)アクリレートまたはメタクリレート]、カルボン酸官能基をもつモノマーの例としては、アクリル酸及びベータ-カルボキシエチルアクリレート；ビニルタイプのモノマー、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン及びブタジエン；ビニルエステル、たとえば酢酸ビニル；他のモノマー、たとえばアクリロニトリル、無水マレイン酸、ビニルエーテル類。バインダー樹脂は、上記モノマーの二種以上のコポリマーを含むことができる。

【0035】

好ましい樹脂は、(i)スチレンまたは置換スチレン、(ii)少なくとも一種のアルキルアクリレートまたはメタクリレート及び、(iii)ヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートのコポリマーである。

【0036】

樹脂は、エマルジョン重合で使用されない、以下のポリエステル、ポリウレタン、炭化水素ポリマー、シリコーンポリマー、ポリアミド、エポキシ樹脂などの分散液から製造することができる。

【0037】

好ましくは、上記ラテックスは、水中の分散液である。好ましいプロセスに関しては場合により、ラテックス分散液はさらに、イオン性界面活性剤を含み；分散液に含まれる界面活性剤は、pHを調節することによってイオン形から非イオン形に転換し得る基を含有するのが好ましい。好ましい基としては、カルボン酸または三級アミンが挙げられる。イオン性界面活性剤は、以下に記載するワックス及び着色剤分散液中で使用する界面活性剤と同じ符号の(アニオン性またはカチオン性)の電荷をもつのが好ましい。場合により、非イオン性界面活性剤もラテックス分散液に配合することができる。

【0038】

ワックスは、50～150℃、好ましくは50～130℃、より好ましくは50～110℃、特に65～85℃の(示差走査熱量計：dscによりピーク位置によって測定した)融点(mpt)をもたねばならない。そのmptが>150℃である場合、特に高い印刷密度を使用する場合、低温における剥離特性は粗悪である。そのmptが<50℃である場合、トナーの貯蔵安定性は悪く、トナーはOPCまたは計量ブレードでフィルム形成の傾向が強い。

【0039】

トナーを製造するための本発明のさらなる態様において、ワックスは、好ましくはイオン性界面活性剤で安定化された水中の分散液として製造する。イオン性界面活性剤は、ラテックス分散液に関する上記のものと同一種類から選択され；好ましくはイオン性界面活性剤は上記ラテックス分散液及び以下に記載の着色剤分散液に関して使用する界面活性剤と同じ符号(アニオン性またはカチオン性)を有する。分散液中のワックスの平均容積粒径は、好ましくは100nm～2μm、より好ましくは200～800nm、最も好ましくは300～600nm、特に350～450nmである。ワックスの粒径は、トナー中に均等且つ一貫して配合されるよう

に選択する。

【0040】

ワックスはトナー中にドメインで存在すべきであり、ここでドメインの平均サイズは多くて $2\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下である。ワックスドメインの平均サイズが $>2\mu\text{m}$ である場合、印刷したフィルムの透明性が低下し、貯蔵安定性が低下することがある。所定の粒径値は、Coulter LS230パーティクル・サイズ・アナライザ(レーザー回折)によって測定した値であり、容積平均(volume mean)である。

【0041】

ワックスは、任意の慣用ワックスを含むことができる。たとえば、炭化水素ワックス(たとえばポリエチレン類、たとえばPolywax(商標)400、500、600、655、725、850、1000、2000及び3000、Baker Petrolite製)；パラフィンワックス及び $\text{C}_{10}$ と $\text{H}_2$ とから製造したワックス、たとえばFischer-Tropschワックス、たとえばParaflint(商標)C80及びH1、Sasol製；エステルワックス、たとえばカルナウバ及びモンタンワックスなどの天然ワックス；アミドワックス並びにこれらの混合物が挙げられる。炭化水素ワックス、特にFischer-Tropschワックス及びパラフィンワックスが好ましい。Fischer-Tropschワックスとカルナウバワックスとの混合物、またはパラフィンワックスとカルナウバワックスとの混合物を使用するのが特に好ましい。

【0042】

トナー中に含まれるワックスの量は、ベーストナー組成物の総重量(すなわち、界面活性剤との全てのブレンド前のトナー粒子)をベースとして1～30重量%が好ましく、3～20重量%がより好ましく、5～15重量%が特に好ましい。ワックスのレベルが低すぎる場合、剥離特性はオイルレス定着(oil-less fusion)に不適切となる。ワックスのレベルが高すぎると、貯蔵安定性が低下し、フィルム問題を引き起こす。トナーの中にワックスが分散することも重要な因子であり、ワックスがトナーの表面に実質的に存在しないのが好ましい。

【0043】

トナーは、剥離オイルを適用しない場合に加熱定着ローラーによって低温で支持体に固定することができ、且つ広範囲の定着温度及び速度、並びに広範囲のトナー印刷密度にわたって定着ローラーから剥離可能であると都合がよい。さらに、本発明に従ったトナーは、光導体(OPC)の背景の現像を引き起こさず、且つ計量ブレードにも現像ローラー(一成分装置の場合)にもキャリヤビーズ(二成分装置の場合)にも、光導体にもフィルム形成も引き起こさないことが知見された。

【0044】

本発明のトナーを使用する印刷物のヘイズ値は、定着温度で顕著に変動しないという利点がある。ヘイズ(haze)は、ASTM D1003に従って、たとえばMinolta CM-3600dなどの分光光度計を使用して評価することができる。 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ の印刷密度におけるヘイズは40未満であるのが好ましく、130と160°Cの定着温度における値の比は多くて1.5であるのが好ましく、多くて1.3がより好ましく、多くて1.2が最も好ましい。

【0045】

従って、もう一つの側面において、本発明は画像を形成するためのプロセスであって、前記プロセスは、本発明に従ったトナーを使用して静電画像を現像することを含み、ここで $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ の印刷密度におけるヘイズは40以下であり、130と160°Cの定着温度における値の比は多くて1.5、好ましくは多くて1.3、より好ましくは多くて1.2である、前記プロセスを提供する。本プロセスにおける定着速度は、1分当たりA4サイズページ少なくとも10枚であり、好ましくは1分当たりA4サイズページ少なくとも20枚である。

【0046】

着色剤は、全ベーストナー組成物(すなわち、表面添加剤と任意にブレンドする前のトナー粒子)の1～15重量%、より好ましくは1.5～10重量%、最も好ましくは2～8重量%の量で配合する。これらの範囲は、有機の非磁性顔料に最も適用可能である。たとえば磁性充填剤/顔料としてマグネタイトを使用する場合、そのレベルは通常もっと高いだろう。

着色剤は、顔料または顔料のブレンドを含むのが好ましい。ブラック及び磁性顔料などの任意の適当な顔料を使用することができる。たとえば、カーボンブラック、マグネタイト、銅フタロシアニン、キナクリドン、キサントン、モノ及びジス-アゾ顔料、ナフトールなどがある。例としては、Pigment Blue15:3、Red31、57、81、122、146、147または184；Yellow 12、13、17、74、180または185が挙げられる。トナーを製造する態様において、着色剤を、粒径が好ましくは<300nm、より好ましくは<100nmに小さくなるまでイオン性界面活性剤と、場合により非-イオン性界面活性剤と粉砕するのが好ましい。フルカラー印刷の場合には、通常、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックトナーを使用する。しかしながら、スポットカラー(spot colour)またはカスタムカラー用途に関しては特定のトナーを使用することも可能である。着色剤をイオン性界面活性剤と粉砕するとき、界面活性剤は、ラテックス(バインダー樹脂)及びワックスに関して上述の界面活性剤の同一種類から選択するのが好ましく；界面活性剤は上記界面活性剤のいずれとも同じ符号を有するのがより好ましい。着色剤分散液も、水中の分散液であるのが好ましい。

【0047】

上記のトナーは、場合によりさらに帯電制御剤(電荷制御剤、charge control agent：CCA)を含むことができ；好ましくは、帯電制御剤は、着色剤と共に粉砕する。適当な帯電制御剤は無色であるのが好ましいが、着色化帯電制御剤を使用することができる。好ましくはこれらの例としては、金属錯体が挙げられ、より好ましくはアルミニウムまたは亜鉛の錯体、フェノール樹脂が挙げられる。例としては、Bonttron(商標) E84、E88、E89及びF21 (Orient製)；Kayacharge N1、N3及びN4 (Nippon Kayaku製)；LR147 (Japan Carlit製)；TN-105(Hodogaya製)が挙げられる。これらは同様の方法で顔料中で粉砕することができる。前記CCAを外部から添加する場合、適当な高速ブレンダー、たとえばNara Hybridiserを使用することができる。あるいはCCAを予備-フロキュレーション混合物の一部として、好ましくはウェットケーキとして添加することができる。

【0048】

トナーは、たとえば、トナーの粉末流動特性を改善するために、以下に記載の如く一種以上の表面添加剤を有することができる。

好ましくは、トナーは、樹脂(すなわちラテックス)の分散液、ワックスの分散液と着色剤の分散液とをフロキュレーションし、続いて樹脂、ワックス及び着色剤を含有する複合体粒子を形成するために加熱及び攪拌し、次いでトナー粒子を形成するために樹脂のT<sub>g</sub>より上でこれらの粒子を融合させることを含むプロセスによって製造する。好ましくは、融合段階は、ワックスのドメインサイズとトナー粒子の形状などのトナーの特徴が得られるように制御される。

【0049】

本出願人は、特定のワックス分散液との凝集プロセスを使用することによって、上記のごとき比較的多量のワックスを配合できることを知見した。

本発明に従って、上記に従ったトナーの製造プロセスであって、以下の段階、

- i. ラテックス分散液(すなわち樹脂粒子を含有する)を準備し；
- ii. ワックス分散液を準備し；
- iii. 着色剤分散液を準備し；
- iv. 前記ラテックス分散液、ワックス分散液と、着色剤分散液とを混合し；次いで
- v. 前記混合物をフロキュレーションさせる、の各段階を含む前記プロセスを提供する。

【0050】

本発明のトナー、特に樹脂またはラテックス、ワックス、着色剤及び選択が任意の帯電制御剤の全ての特徴は本プロセスにも適用可能である。

本プロセスはさらに、段階ivの前に、帯電制御剤成分を準備する追加の段階を含み、この成分は段階ivで混合により配合することができる。帯電制御剤は、着色剤と一緒に粉砕することができる。

【0051】

それぞれの分散液は水中の分散液であるのが好ましい。

ラテックス分散液はイオン性界面活性剤を含むのが好ましい。ラテックス分散液の製造法は、モノモーダルの分子量分布をもつ少なくとも一種のラテックスと、バイモーダルの分子量分布をもつ少なくとも一種のラテックスとを一緒に混合することを含むのがより好ましい。バイモーダルの分子量分布をもつラテックスの製造は、好ましくは、得られたラテックスが前記低分子量樹脂と前記高分子量樹脂のいずれをも含む複合体粒子を含むように、高分子量分布の樹脂を形成し、続いて低分子量分布の樹脂を形成する連続段階を含む。そのようなプロセスでのワックス分散液の製造は、好ましくは、ワックスとイオン性界面活性剤とを一緒に混合することを含む。そのようなプロセスでの着色剤分散液の製造は、好ましくは着色剤とイオン性界面活性剤とを一緒に粉砕することを含む。

【0052】

ラテックス、着色剤、存在する場合には帯電制御剤、及びワックスの分散液は、界面活性剤と同じ符号の電荷をもつのが好ましい。これによって、フロキュレーション前に個々の成分を十分に混合することができる。個々の分散液のそれぞれに関して同一の界面活性剤を使用するのがさらに好ましい。混合分散液は段階(v)でフロキュレーションする。無機塩、有機凝結剤を添加したり、加熱及び攪拌したりすることによるなど任意の適当な方法を使用することができる。好ましい方法において、分散液に存在する界面活性剤は、pHを調節することによってイオン形から非イオン形へ、及び非イオン形からイオン形へ転換し得る基を含有する。好ましい例では、界面活性剤はカルボン酸基を含むことができ、分散液は中性から高いpHで混合することができる。次いで、酸を添加してフロキュレーションを実施することができ、これにより界面活性剤をアニオン性から非イオン性に転換させる。あるいは界面活性剤は、低いpHで使用する三級アミンの酸塩であってもよい。次いで塩基を添加してフロキュレーションを実施し、これにより界面活性剤をカチオン性から非イオン形へ転換させる。このフロキュレーション段階は樹脂のTg未満で実施するのが好ましいが、混合した分散液はフロキュレーションの前に加熱することができる。上記の如くそのようなプロセスによって、界面活性剤を非常に効率的に利用でき、且つ全体の界面活性剤のレベルを非常に低くすることができる。残存する界面活性剤は、特に高い湿度においてトナーの帯電特性に影響を与えるなど問題を起こすことがある。さらに、そのようなプロセスは、多くの従来技術のプロセスで必要とされていた、洗浄しなければならない大量の塩の必要性を回避する。

【0053】

フロキュレーション段階(v)の後、上記のごときプロセスは場合により、フロキュレーション混合物を加熱、場合により攪拌して、粒径3～20 $\mu$ mの緩い凝集体、すなわち複合体粒子を形成することができる。正しい粒径が確立されたら、この凝集体をさらに成長しないように安定化させることができる。これは、たとえばさらに界面活性剤を添加することにより、及び／またはpHを変化させることによって達成することができる。次いで温度は樹脂のTgよりも高くして、それぞれの凝集体の中で粒子が融合して、融合トナー粒子が形成するようにできる。この段階の間に、トナーの形状は、温度及び加熱時間の選択によって制御することができる。

【0054】

トナーの形状は、フロー・パーティクル・イメージ・アナライザ(Sysmex FPIA)を使用することにより、及び走査電子顕微鏡(SEM)により生成した画像の画像分析によって測定することができる。

【0055】

真円度は、比： $Lo/L$  {式中、 $Lo$ は粒子と等価面積の円の円周であり、 $L$ は粒子自体の周囲の長さである}として定義される。

形状係数、SF1は、 $SF1 = (ML)^2 / A \times \pi / 4 \times 100$  {式中、 $ML$ =トナーの最大長さであり、 $A$ =投影面積である}として定義される。

【0056】

形状係数、SF2は、 $SF2 = P^2 / A \times 1/4 \pi \times 100$  {式中、 $P$ =トナー粒子の周囲の長さであり、

A=投影面積であるとして定義される。

約100個の粒子の平均を取って、トナーの形状係数を定義する。

【0057】

SF1は、球形からの偏差の尺度である(100のSF1は球形である)。SF2は、表面平滑度の尺度である。

トナーが機械的クリーニング装置を使用しないプリンターまたはコピー機用に設計されている場合、実質的に球形に達するまでトナーを融合させるのが好ましい。しかしながら、機械的クリーニング装置を使用して、画像転写後に光導体から残存するトナーを除去するプリンターまたはコピー機を使用する場合、平滑な不十分に球形(off-spherical shape)を選択することが好ましく、ここで平均真円度は0.90~0.99、好ましくは0.93~0.99、より好ましくは0.94~0.99、さらにより好ましくは0.94~0.96であり、ここでSF1は105~165、好ましくは105~155、より好ましくは105~150、さらにより好ましくは105~145であり、ここでSF2は105~155、好ましくは105~145、より好ましくは105~140、さらにより好ましくは105~135である。SF1は特に好ましくは130~150であり、特に最も好ましくは全て135~145である。SF2は特に好ましくは120~140であり、特に最も好ましくは全て125~135である。好ましくは、SF1>SF2である。比SF1/SF2は、好ましくは1.05~1.15であり、より好ましくは1.07~1.13であり、さらにより好ましくは1.08~1.12である。

【0058】

融合段階後のトナーの平滑度は、たとえばBET法により、トナーの表面積を測定することによって評価することもできる。配合していないトナーのBET表面積は0.5~2.0m<sup>2</sup>/gであるのが好ましく、好ましくは0.6~1.3m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは0.7~1.1m<sup>2</sup>/gであり、さらにより好ましくは0.9~1.0m<sup>2</sup>/gである。「配合していない：unformulated」とは、表面添加剤と任意のブレンド前のトナーを意味する。

【0059】

好都合には、本発明のプロセスに従ったトナーの製造法によって、トナーの形状を制御して、光導体から支持体または中間の転写ベルト若しくはローラーへ及び、転写ベルト若しくはローラー(使用する場合には)から支持体へ高い転写効率を与え、並びに画像転写後に残存する全てのトナーを効率的に確実にクリーニングすることができる。

【0060】

融合したトナー粒子の冷却化分散液は、次いで場合により洗浄して界面活性剤を除去し、次いで場合により乾燥する。

次いでトナー粒子を一種以上の表面添加剤とブレンドして、トナーの粉末流動特性を改善したり、または摩擦帯電特性を調整したりすることができる。典型的な表面添加剤としては、これらに限定されないが、シリカ、チタニア及びアルミナなどの金属酸化物、ポリマービーズ(たとえばアクリルまたはフルオロポリマービーズ)、及びステアリン酸の金属塩(たとえばステアリン酸亜鉛)が挙げられる。酸化スズをベースとするもの(たとえば、酸化アンチモンスズまたは酸化インジウムスズを含有するもの)を含む導電性の添加剤粒子も使用することができる。シリカ、チタニア及びアルミナを含む添加剤粒子は、たとえばシラン及び／またはシリコーンポリマーとの反応により疎水性とすることができる。疎水化基(hydrophobising group)の例としては、アルキルハロシラン類、アリールハロシラン類、アルキルアルコキシシラン類(たとえばブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン及びオクチルトリメトキシシラン)、アリールアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルポリシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンが挙げられる。他の疎水化基としては、アミンまたはアンモニウム基を含有するものが挙げられる。疎水化基の混合物(たとえば、シリコーンとシラン基、またはアルキルシラン類とアミノアルキルシラン類との混合物)を使用することができる。

【0061】

疎水性シリカの例としては、Nippon Aerosil、Degussa、Wacker-Chemie及びCabot Corporationから市販されているものが挙げられる。具体的な例としては、ジメチルジクロシランとの反応により製造されたもの[たとえばAerosil(商標)R972、R974及びR976、De

gussa製]；ジメチルポリシロキサンとの反応により製造されたもの[たとえばAerosil(商標)RY50、NY50、RY200、RY200S及びR202、Degussa製]；ヘキサメチルジシラザンとの反応により製造されたもの[たとえばAerosil(商標)RX50、NAX50、RX200、RX300、R812及びR812S、Degussa製]；アルキルシラン類との反応により製造されたもの[たとえばAerosil(商標)R805及びR816、Degussa製]；並びにオクタメチルシクロテトラシロキサンとの反応により製造されたもの[たとえばAerosil(商標)R104及びR106、Degussa製]が挙げられる。

【0062】

使用されたシリカの主な粒径は、通常5～100nmであり、好ましくは7～50nmである。シリカのBET表面積は、20～350m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは30～300m<sup>2</sup>/gである。種々の粒径及び表面積のシリカの組み合わせも使用することができる。種々の主な粒径をもつシリカとの組み合わせの好ましい例としては、Aerosil(商標)R972若しくはR812S(Degussa製)、またはHDK(商標)H15若しくはH30(Wacker製)；とAerosil(商標)RX50、RY50(Degussa製)またはHDK(商標)H05TD、H05TM若しくはH05TX(Wacker製)がある。それぞれの添加剤は、トナーをベースとして0.1～5.0重量%、好ましくは0.2～3.0重量%、より好ましくは0.25～2.0重量%でを使用することができる。単一のブレンド段階で種々のサイズの添加剤をブレンドすることが可能であるが、別々のブレンド段階でこれらをブレンドするのが好ましいことが多い。この場合、小さな添加剤の前または後に、大きな添加剤をブレンドすることができる。少なくとも一つの段階で、種々の粒径の添加剤の混合物を使用する場合には、二つのブレンド段階を使用するのがさらに好ましい。たとえば、小粒径の添加剤を第一の段階で使用することができ、異なる粒径の添加剤の混合物を第二の段階で使用することができる。たとえばAerosil(商標)R812S若しくはR972、またはHDK(商標)H15若しくはH30を第一の段階で使用し、大きな添加剤[たとえばAerosil(商標)R50若しくはRY50、またはHDK(商標)H05TD、H05TM若しくはH05TXの一つを含有する混合物を第二段階で使用することができる。そのような場合、第一の段階で小さな添加剤0.2～3.0重量%、好ましくは0.25～2.0重量%、第二の段階でそれぞれの添加剤0.1～3.0重量%、好ましくは0.2～2.0重量%を使用するのが好ましい。

【0063】

チタニアを使用する場合、たとえばアルキルシラン及び／またはシリコーンポリマーとの反応によって疎水化グレードを使用するのが好ましい。チタニアは結晶質または非晶質であってもよい。結晶質である場合、ルチル若しくはアナターゼ構造、またはこれら二つの混合物からなってもよい。たとえばグレードT805またはNKT90(Nippon Aerosil製)が挙げられる。

【0064】

アルミナの親水性グレードまたは疎水性グレードを使用することができる。好ましいグレードはDegussa製のAluminium Oxide Cである。

シリカとチタニアとの組み合わせ(たとえばR972、H15、R812S若しくはH30とNKT90)、またはシリカ、チタニアとアルミナとの組合せ(たとえばR972、H15、R812S若しくはH30とNKT90とAluminium Oxide C)を使用するのが好ましいことが多い。上記の如く大きなシリカと小さなシリカとの組み合わせは、チタニア、アルミナまたはチタニアとアルミナとのブレンドと組み合わせで使用することができる。

【0065】

表面添加剤の好ましい配合物は、以下のリストのもの：

疎水化シリカ；

大粒径と小粒径のシリカの組み合わせ、ここでシリカは場合により疎水化されていてもよい；

疎水化シリカと、疎水化チタニアと親水性または疎水化アルミナ的一方または両方；

上記のごとき大粒径と小粒径のシリカの組み合わせと、疎水化チタニアと親水性または疎水化アルミナ的一方または両方、が挙げられる。

【0066】

ポリマービーズまたはステアリン酸亜鉛は、トナーの転写効率またはクリーニング効率

を改善するために使用することができる。帯電制御剤は、トナーの帯電レベルまたは帯電速度を変えるために外部配合物(すなわち表面添加剤配合物)中で添加することができる。

【0067】

使用する表面添加剤の総レベルは、ベーストナーの重量、すなわち表面添加剤の添加前をベースとして、約0.1～約10重量%、好ましくは約0.5～5%であってもよい。添加剤は、たとえばHenschelブレンダー、Nara HybridiserまたはCyclomixブレンダー(Hosokawa製)を使用してトナーとブレンドすることによって添加することができる。

【0068】

トナーは、一成分または二成分現像剤として使用することができる。後者の場合には、トナーは適当なキャリアビーズと混合する。

本発明は、電子複写装置の以下のハードウェア条件：

- i) 装置が現像ローラーと計量ブレードとを含有する(すなわち、トナーが一成分トナーである場合)；
  - ii) 装置が光導体から廃棄トナーを機械的に除去するためのクリーニング装置を含有する；
  - iii) 光導体が接触帯電手段により帯電される；
  - iv) 接触現像を実施するか、または接触現像部材が含まれる；
  - v) オイルレス定着ローラーを使用する；
  - vi) 上記装置がタンデム機を含む四色のカラープリンターまたはコピー機である
- の一つ以上を適用する場合の電子複写装置または方法で使用するのに特に好適である。

【0069】

好都合には、本発明は多くの要求条件を同時に満たすトナーを提供する。トナーは特に一成分電子複写装置で使用するのに好都合であり、広範囲の定着温度及び印刷密度にわたってオイルレス定着ローラーからの剥離；広範囲の定着温度及び印刷密度にわたってOHPスライド用に高い透明性；高い転写効率及び光導体から全ての残存するトナーをクリーニングする能力、並びに長期の印刷工程にわたって計量ブレード、現像ローラー及び光導体にフィルムを形成しない、ということを示すことができる。

【0070】

本発明のもう一つの側面において、電子複写装置及び／または前記装置の成分及び／または前記装置で使用するための消耗品の製造プロセスであって、前記プロセスは上記のトナーを使用する、前記プロセスを提供する。

【0071】

本発明のさらなる側面において、上記定義のごときトナーを含む、電子複写装置、前記装置の成分及び／または前記装置で使用するための消耗品を提供する。

本明細書中で使用する全ての重量は、他に記載しない限り、トナーの全重量をベースとしたパーセントである。

【0072】

本発明を、以下の実施例によって説明するが、この実施例は本発明を限定するものではない。

#### 1. ラテックスの製造

##### 1. 1. ラテックスa-1の合成

エマルション重合により低分子量樹脂を合成した。使用したモノマーは、スチレン(83.2重量%)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3.5重量%)及びアクリルエステルモノマー(13.3重量%)であった。過硫酸アンモニウム(モノマーに対し0.5重量%)を開始剤として使用し、チオール連鎖移動剤(4.5重量%)の混合物を連鎖移動剤として使用した。界面活性剤はAkypo(商標)(カルボキシル化アルキルエトキシレート、すなわちカルボキシ官能基界面活性剤)、RLM100(Kao製、モノマーに対し3.0重量%)であった。エマルションは粒径93nmであり、Tg中間点(示差走査熱量計：dscで測定)は55℃であった。ポリスチレン標準でのGPC分析から、樹脂はMn=6,500、Mw=14,000、Mw/Mn=2.2であった。固体含有量は30重量%であった。

## 【0073】

## 1. 2. ラテックスa-2の合成

スチレンのレベルが90.4重量%でアクリルエステルモノマーのレベルが6.1重量%であった以外には、ラテックスa-1と同様の方法でラテックスを製造した。2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3.5重量%)の量は同一のままにした。エマルションは粒径88nmであり、Tg中間点(示差走査熱量計：dscで測定)は65℃であった。ポリスチレン標準でのGPC分析から、樹脂はMn=5,100、Mw=12,800、Mw/Mn=2.5であった。固体含有量は30重量%であった。

## 【0074】

## 1. 3. ラテックスa-3の合成

スチレンのレベルが90.4重量%でアクリルエステルモノマーのレベルが6.1重量%であった以外には、ラテックスa-1と同様の方法でラテックスを製造した。2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3.5重量%)の量は同一のままにした。エマルションは粒径91nmであり、Tg中間点(示差走査熱量計：dscで測定)は65℃であった。ポリスチレン標準でのGPC分析から、樹脂はMn=5,100、Mw=13,000、Mw/Mn=2.6であった。固体含有量は30重量%であった。

## 【0075】

## 1. 4. ラテックスb-1の合成

バイモーダルな分子量分布のラテックスを二段階重合プロセスで製造し、ここで高分子量部分は連鎖移動剤の非存在下で製造し、低分子量部分の分子量は、混合チオール連鎖移動剤2.5重量%を使用して下げた。過硫酸アンモニウム(モノマーに対して0.5重量%)を開始剤として使用し、界面活性剤はAkypo(商標)RLM100(Kao製、モノマーに対して3重量%)であった。

## 【0076】

低分子量部分のモノマー組成は、スチレン(82.5重量%)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2.5%)及びアクリルエステルモノマー(15.0%)であった。総モノマー組成は、スチレン(73.85重量%)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(6.25重量%)及びアクリルエステルモノマー(19.9重量%)であった。エマルションの粒径は78nmであり、Tg中間点(示差走査熱量計：dscで測定)は67℃であった。ポリスチレン標準でのGPC分析から、樹脂はMn=30,000、Mw=249,000、Mw/Mn=8.3であった。固体含有量は40重量%であった。

## 【0077】

## 1. 5. ラテックスb-2の合成

ラテックスb-1と同様にしてラテックスを製造した。エマルションは粒径79nmであり、Tg中間点(示差走査熱量計：dscで測定)は66℃であった。ポリスチレン標準でのGPC分析から、樹脂はMn=31,000、Mw=252,000、Mw/Mn=8.1であった。固体含有量は40重量%であった。

## 【0078】

## 2. 顔料分散液

Pigment Red122[Hostaperm(商標)、Pink E、Clariant製]の分散液を使用した。顔料は、分散剤としてAkypo(商標)RLM100(Kao製)及びSolsperser(商標)27000(Avecia製)(ポリマー分散剤)と一緒にビーズミルを使用して水中で粉砕した。分散液の顔料含有量は、22.1重量%であった。

## 【0079】

## 3. ワックス分散液

Parafint(商標)C80(Fischer-Tropschワックス、Sasol製)とカルナウバワックスの80：20混合物を含有する水性ワックス分散液を使用した。Akypo(商標)RLM100を分散剤として使用した。ワックスの平均容積粒径は約0.4 $\mu$ mであり、固体含有量は25重量%であった。乾燥した分散液の示差走査熱量計(dsc)の分析から、ワックスの融点が約76℃(dscのトレースのピーク位置)であることが判明した。

## 【0080】

## 4. トナー製造

## 4. 1. トナー1

ラテックスa-1(7150g)、ラテックスb-1(825g)、ワックス分散液(1429g)、顔料分散液(4

75g、105gのPigment Red122を含有)及びBonttron E88(308g、Orient、Bonttron E88 60gを含有)及び水(19830g)を混合し、攪拌した。温度を40℃に上げた。混合した分散液を高剪断ミキサーで10分間回し、容器に戻した。次いで、材料を回しながら、硫酸溶液を高剪断ミキサーに加えてpHを2.5に下げた。次いで温度を55℃に上げ、1時間攪拌を続けた。ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート(10%溶液750g)の溶液を添加し、希水酸化ナトリウム溶液を添加して、pHを7.3に上げた。次いで温度を120℃に上げてさらに80分間、攪拌を続けた。Coulter Counter(商標)分析から、平均容積粒径は $8.7\mu\text{m}$ であり、最終GSDは1.25であることが判明した。顕微鏡分析から、トナー粒子は均一サイズ且つ平滑であり、不十分な球形(off-spherical shape)であることが判明した。フロー・パーティクル・イメージ・アナライザ(Sysmex, FPIA)の分析から、平均真円度は0.95であることが判明した。

【0081】

得られたマゼンタトナー分散液を加圧フィルターで濾過し、水洗した。次いでトナーをオープン乾燥した。ポリスチレン標準に対するGPC分析から、 $M_n=3,500$ 、 $M_w=50,600$ 、 $M_w/M_n=14.4$ であることが判明した。

【0082】

透過電子顕微鏡(TEM)による分析から、トナー中にワックスドメインの存在が示され、そのドメインサイズは約 $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$ であった。BET表面積測定から、粒子は表面積 $0.85\text{m}^2/\text{g}$ であることが判明した。

【0083】

トナーの一部をPrismブレンダーで0.5重量%のAerosil (商標)R812S(Degussa製)疎水性シリカとブレンドした。SEM分析及び画像分析から、平均SF1値は133であり、50%値(累積分散曲線から)は129であることが判明した。次いでトナーを、フューザー(fuser)を除去するために変更しておいた一成分モノクロームプリンターで印刷して、非定着画像を印刷させた。非定着(unfused)印刷物のサンプルは、プリンターを複数回通して $1.0$ 及び $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$ で製造した。

【0084】

次いで画像を、一對の加熱オイルレス・フューザー・ローラーを備えたQEA Fuser-Fixerを使用してオフラインで定着させた。フューザー速度は紙に印刷された画像に関して20ppmに設定し、オーバーヘッド・プロジェクター用のトランスペアレンシー(transparency: OHP紙)で印刷した画像に関しては10ppmに設定した。紙とトランスペアレンシーの両方における印刷物に関しては、ホット・オフセットも紙の巻き付きも $175^\circ\text{C}$ 以下(研究した最大定着温度)では起きないことが知見された。

【0085】

アセテートに印刷且つ定着させたサンプルを、ASTM D1003に従って、Minolta CM-360 0d Haze Meterを使用して試験した。結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

表 1

定着温度(℃)	ヘイズ%(H)	
	1mg/cm <sup>2</sup> 印刷密度	2 mg/cm <sup>2</sup> 印刷密度
130	29.3	42.5
135	25.6	42.9
140	27.1	40.8
145	26.8	42.0
150	26.2	40.4
155	25.1	38.8
160	25.5	39.5
165	24.4	40.8
170	23.4	40.3
175	23.2	40.0
ヘイズ比 H <sub>(130)</sub> /H <sub>(160)</sub>	1.15	1.08

## 【0087】

表から解るように、サンプルは、試験した範囲の定着温度で最小のヘイズ偏差を示した。

次いで別のトナーサンプルを同様のプリンターで印刷したが、今回はフューザーユニットをインストールした。1000枚のテキスト印刷の印刷操作を実施し、消費したトナーと、廃棄トレイに送出されたトナーの両方の質量を測定した。これから、 $[1 - ((\text{廃棄トレイに送出されたトナーの質量}) / (\text{消費されたトナーの質量}))] \times 100$ として定義された使用効率式を計算した。この値は93%であった。

## 【0088】

3000頁の印刷試験後、光導体には目立つ背景の現像も、光導体でのフィルム形成も知見されなかった。

## 4. 2. トナー 2～7

融合段階前にナトリウムドデシルベンゼンスルホネートを添加する段階を省略した以外には、トナー 1 に関して記載のものと同様のプロセスによりトナー 2～7 を製造した。それぞれのトナーに関して使用したラテックスを表 2 に示す。トナーは、3.5重量%のPigment Red122と、2重量%のE88 CCAとを含んでいた。トナーの形状はそれぞれの場合において、融合プロセス(ラテックスTgより上に加熱)の長さによって制御した。ベーストナー(すなわち表面添加剤とのブレンド前)の平均トナー粒径[Coulter Counter(商標)、アパーチャ100μm]、平均真円度(FPIA測定)及びBET表面積を測定した。

## 【0089】

次いでそれぞれのベーストナーを表面添加剤としてシリカとブレンドして配合トナーを

製造した。二種類の異なるシリカ配合物(タイプI及びタイプII)を使用して、それぞれのベーストナーが二種類の配合トナーを製造するようにした：

タイプI：小粒径疎水化シリカ(BET表面積220m<sup>2</sup>/g)；

タイプII：小粒径疎水化シリカ(BET表面積220m<sup>2</sup>/g)と大粒径疎水化シリカ(BET表面積約50m<sup>2</sup>/g)との混合物。

【0090】

次いでSF1値とSF2値とをタイプI配合トナーで測定した。

トナー2～7の特性を表2に示す。

【0091】

【表2】

表 2

トナー	ラテックス		平均粒径 D <sub>v50</sub> (μm)	FPIA 由来の ベーストナーの平均真 円度	配合トナーの SF1*	配合トナーの SF2*	ベーストナーの BET 表面積(m <sup>2</sup> /g)
2	a-2	b-2	8.1	0.91	152	150	1.5
3	a-2	b-2	7.9	0.95	142	128	0.9
4	a-3	b-2	8.2	0.96	111	118	0.7
5	a-2	b-2	6.8	0.91	152	150	1.9
6	a-2	b-2	6.8	0.94	139	128	0.9
7	a-3	b-2	6.8	0.98	116	117	0.9

\*：タイプI表面添加剤配合物のトナーで測定

【0092】

次いで転写効率(TE)データを、秤量したフィルターにトナーを吸引することによって、OPC上と支持体上のトナーの質量とを測定することにより、一成分モノクロームプリンターの有機光導体(OPC)から透明支持体への転写について、記録した。OPC上の質量は、プリンターを破壊停止(crash-stopping)して測定した。支持体上の質量は、フューザー前に印刷を停止して測定した。プリンターの制御パラメーターは、種々の印刷密度を現像するように変化させ、以下の表3のデータは、ある範囲の印刷密度で記録したそれぞれのトナーのTE値を示す。

【0093】

【表3】

表 3

トナー	表面添加剤タイプ	OPC から支持体への 転写効率(%)
2	I	94～96
2	II	87～94
3	I	99～100
3	II	95～97
5	I	94
5	II	93～99
6	I	97～100
6	II	～100

## 【0094】

最高の転写効率をもつ非球状トナーはトナー3及び6であることが解る。場合によっては転写効率は100%以下である。トナー2及び5も良好であるが、通常低い転写効率である。非球形トナーは、機械的クリーニング装置を使用して光導体から十分にクリーニングする。トナー4及び7(結果は示されていない)は最も球形であり、これらのトナーは光導体から支持体へよく転写するが、機械的クリーニング装置を使用する光導体からの洗浄効率は、非球状トナーよりも低い。

## 【0095】

本明細書の記載及び請求項を通して、「含む」及び「含有する」並びにこれら用語の変形、たとえば「含んでいる」及び「含む」は、「含有するが、これらに限定されない」ことを意味し、他の成分を除外するものではなく、且つ除外しない。

## 【0096】

他に記載しない限り、本明細書中の用語の複数形は、単数形を含むものとして解釈されるべきものであり、逆に単数形は複数形を含むものとして解釈されるべきものである。

本発明の上記態様に対する変形も本発明の範囲内で実施することができることは理解されよう。本明細書中に開示のそれぞれの特徴は、他に記載しない限り、同一、等価または同様の目的を提供する別の特徴によって置き換えることができる。かくして、他に記載しない限り、開示されたそれぞれの特徴は、一般的な一連の等価または同様の特徴の単なる例示である。

## 【0097】

本明細書に開示の全ての特徴は、そのような特徴及び／または段階の少なくとも幾つかが互いに排他的である組み合わせ以外には、任意の組み合わせで組み合わせることができる。特に本発明の好ましい特徴は、本発明の全ての側面に適用可能であり、任意の組み合わせで使用することができる。同様に、本質的でない組み合わせで記載された特徴は別個に(組み合わせでなく)使用することができる。

## 【0098】

上記の多くの特徴、特に好ましい態様は、本発明のある態様の一部としてだけでなく、

その権利において創意に富むことは理解されよう。本発明で請求された全ての発明に加えてまたはこれらの代わりに、これらの特徴に対して独立した保護を求めることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成16年12月9日(2004.12.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

バインダー樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を含む静電画像を現像するためのトナーであって、前記ワックスは50～150℃の融点を有し、前記ワックスはトナー粒子中に2 $\mu$ m以下の平均粒径のドメインで存在し、

(a)フローパーティクル・イメージ・アナライザにより測定した前記トナー粒子の平均真円度が少なくとも0.90であり；

(b)前記トナー粒子の形状係数、SF1が130～150であり；及び

(c)形状係数SF1の形状係数SF2に対する比SF1/SF2が1.07～1.13である、前記トナー。

【請求項2】

前記トナー粒子の平均真円度が0.93～0.99である、請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記トナー粒子の平均真円度が0.94～0.96である、請求項2に記載のトナー。

【請求項4】

前記トナー粒子のSF1が多くて145である、請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】

前記トナー粒子のSF1が135～145の範囲である、請求項4に記載のトナー。

【請求項6】

バインダー樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を含む静電画像を現像するためのトナーであって、前記ワックスは50～150℃の融点を有し、前記ワックスはトナー粒子中に2 $\mu$ m以下の平均粒径のドメインで存在し、

(a)フローパーティクル・イメージ・アナライザにより測定した前記トナー粒子の平均真円度が0.94～0.96であり；

(b)前記トナー粒子の形状係数、SF1が135～145であり；及び

(c)SF1>SF2である、前記トナー。

【請求項7】

前記トナー粒子のSF2が120～140の範囲である、請求項1～6のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項8】

前記トナー粒子のSF2が125～135の範囲である、請求項7に記載のトナー。

【請求項9】

前記ワックスが前記トナー中に平均直径1.5 $\mu$ m以下のドメインで存在する、請求項1～8のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項10】

前記バインダー樹脂が、モノモダルの分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスと、バイモダルの分子量分布を有する樹脂を含有する少なくとも一種のラテックスとから製造される、請求項1～9のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項11】

前記モノモダルの分子量の樹脂が低分子量樹脂であり、3000～10000の数平均分子量を有する、請求項10に記載のトナー。

## 【請求項12】

前記バイモーダル樹脂が100,000～500,000の重量平均分子量を有する、請求項10又は11のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項13】

前記樹脂が、(i)スチレンまたは置換スチレン、(ii)少なくとも一種のアルキルアクリレートまたはメタクリレートと、(iii)ヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートのコポリマーを含む、請求項1～12のいずれか1項に記載のトナー。

## 【請求項14】

バインダー樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子を含む静電画像を現像するためのトナーであって、前記ワックスは50～150℃の融点を有し、前記ワックスはトナー粒子中に2 $\mu$ m以下の平均粒径のドメインで存在し、

(a)フローパーティクル・イメージ・アナライザにより測定した前記トナー粒子の平均真円度が少なくとも0.90であり；

(b)前記トナー粒子の形状係数、SF1が多くて165であるトナーの製造プロセスであって、

I. モノモーダルの分子量分布を有する少なくとも一種のラテックスを有し、バイモーダルの分子量分布を有する少なくとも一種のラテックスを有する、ラテックス分散液を準備し；

II. ワックス分散液を準備し；

III. 着色剤分散液を準備し；

IV. 前記ラテックス分散液と、ワックス分散液と、着色剤分散液とを混合し；

V. 前記混合物をフロキュレーションさせる、各段階を含む前記プロセス。

## 【請求項15】

前記モノモーダルの分子量のラテックスが3000～10000の数平均分子量を有する、請求項14に記載のプロセス。

## 【請求項16】

前記モノモーダルの分子量のラテックスが3000～6000の数平均分子量を有する、請求項15に記載のプロセス。

## 【請求項17】

前記バイモーダルのラテックスが100,000～500,000の重量平均分子量を有する、請求項14～16のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項18】

前記バイモーダルのラテックスが200,000～400,000の重量平均分子量を有する、請求項17に記載のプロセス。

## 【請求項19】

段階(v)の後に得られたフロキュレーション混合物を加熱して、粒径3～20 $\mu$ mの緩い凝集体を形成することをさらに含む、請求項14～18のいずれか1項に記載のプロセス。

## 【請求項20】

前記ラテックスのT<sub>g</sub>を超える温度に前記凝集体を加熱して、融合を誘発させてトナー粒子を形成することをさらに含む、請求項19に記載のプロセス。

## 【請求項21】

請求項14～20のいずれか1項に記載のプロセスであって、バイモーダル分子量分布を有する樹脂を含有する前記ラテックスが、得られたラテックスが低分子量ポリマーと高分子量ポリマーのいずれをも含む複合体粒子を含むように、高分子量分布のポリマーを形成し、続いて低分子量分布のポリマーを形成する連続段階を含むプロセスによって製造される、前記プロセス。

## 【請求項22】

請求項14～21のいずれか1項に記載のプロセスによって得られる、静電画像を現像するためのトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 03/01520
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 G03G9/08 G03G9/087		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 962 832 A (CANON KK) 8 December 1999 (1999-12-08)  page 7, paragraph 46 - paragraph 52; claims 1-8 page 15, line 39 - line 55 page 16, line 15 - line 16 page 8, paragraph 59 page 15, paragraph 114 - paragraph 117	1-10, 19, 25-36, 54, 55
X	page 5 - page 6; examples A, B, C, D, E page 31; example 1 ---	53
Y	US 5 955 235 A (LIN) 21 September 1999 (1999-09-21)	1-10, 19, 25-36, 54, 55
X	column 15, line 23 - line 28 --- -/-	53
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center;">3 July 2003</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center;">17/07/2003</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 940-2048, Tx. 81 851 epo nl, Fax (+31-70) 940-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center;">Vogt, C</div>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/GB 03/01520

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 947 887 A (CANON KK) 6 October 1999 (1999-10-06)  abstract; claim 1 page 14, line 41 - line 52 page 21; table 2	1, 17-19, 25-36, 54, 55
X	page 21 -page 22; example 1	53
Y	US 5 486 445 A (VAN DUSEN JOHN G ET AL) 23 January 1996 (1996-01-23)  abstract column 14 -column 15; example 1	1, 17-19, 25-36, 54, 55
X	US 6 057 076 A (BERKES JOHN S ET AL) 2 May 2000 (2000-05-02)	1, 19, 25-36, 54, 55
X	column 14; table 1 column 13 -column 14; example 1	53
A	US 6 268 102 B1 (PATEL RAJ D ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) column 23; example 1	1, 34, 37, 54
A	US 5 482 812 A (HOPPER MICHAEL A ET AL) 9 January 1996 (1996-01-09) column 12, line 46 -column 13, line 11 claim 1	1, 34, 37, 54
A	US 6 120 967 A (MARTIN TANYA JANE ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) column 13 -column 14; example 1	1, 34, 37, 54
A	US 5 965 316 A (KMIECIK-LAWRYNOWICZ GRAZYNA E ET AL) 12 October 1999 (1999-10-12) claim 1	37

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB 03/01520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0962832	A	08-12-1999	EP 0962832 A1	08-12-1999
			JP 2001013732 A	19-01-2001
			US 6096468 A	01-08-2000
US 5955235	A	21-09-1999	NONE	
EP 0947887	A	06-10-1999	CN 1232996 A	27-10-1999
			EP 0947887 A2	06-10-1999
			JP 11344829 A	14-12-1999
			US 2001033983 A1	25-10-2001
US 5486445	A	23-01-1996	NONE	
US 6057076	A	02-05-2000	NONE	
US 6268102	B1	31-07-2001	NONE	
US 5482812	A	09-01-1996	NONE	
US 6120967	A	19-09-2000	JP 2001228651 A	24-08-2001
US 5965316	A	12-10-1999	NONE	

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08 3 4 4

G 0 3 G 9/08 3 8 1

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 エドワーズ, マーティン・ラッセル

イギリス国マンチェスター エム9・8ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピーオー  
ー・ボックス 4 2

(72)発明者 モーリス, ダニエル・パトリック

イギリス国マンチェスター エム9・8ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピーオー  
ー・ボックス 4 2

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 AB03 CA04 CA14 CB07 CB13 DA01

EA03 EA05 EA06 EA07 EA10